

VISIT...

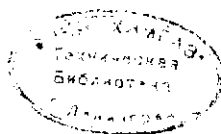
LANZAROTE
Caliente.COM

СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

661
ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
М. Н. ФЛЕРОВОЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
В. Н. КОНДРАТЬЕВА

597.65
— 6765 —



1949
ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	5
Предисловие автора	9
Введение	11
Глава I. Краткие сведения об элементах атомной структуры	15
1. Теория Бора	15
2. Волновая механика (квантовая механика)	18
3. Атомы с несколькими электронами; векторная модель	24
Глава II. Молекулярные спектры и их описание с помощью эмпирических формул	31
1. Спектры в видимой и ультрафиолетовой области	31
2. Спектры в инфракрасной области	42
3. Спектры комбинационного рассеяния	47
Глава III. Вращение и колебание двухатомных молекул, интерпретация инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния	51
1. Интерпретация основных свойств инфракрасных и комбинационных спектров с помощью модели жесткого ротатора и гармонического осциллятора	51
а) Жесткий ротатор (51). б) Гармонический осциллятор (56). в) Сравнение с наблюдаемым на опыте инфракрасным спектром (62). г) Комбинационный спектр жесткого ротатора и гармонического осциллятора (63).	
2. Интерпретация тонкой структуры инфракрасного и комбинационного спектров	69
а) Ангармонический осциллятор (69). б) Нежесткий ротатор (78). в) Колеблющийся ротатор (80). г) Симметричный волчок (86). д) Тепловое распределение квантовых состояний; интенсивности во вращательно-колебательных спектрах (90). е) Свойства симметрии вращательных состояний. Положительные и отрицательные вращательные уровни (94). г) Изотопический эффект (104).	
Глава IV. Электронные состояния и электронные переходы	108
1. Электронная энергия и полная энергия	108
2. Колебательная структура электронных переходов	111
3. Вращательная структура электронных полос	125
4. Интенсивности в электронных полосах	144
а) Распределение интенсивности в колебательной структуре (144). б) Распределение интенсивности во вращательной структуре (151).	
Глава V. Более подробное рассмотрение электронных состояний и электронных переходов	156
1. Классификация электронных состояний; мультиплетная структура	156
2. Связь вращения и электронного движения	162
а) Случай связи Гунда (162). б) Явления разрыва связи (167). в) Свойства симметрии вращательных уровней (175).	
3. Типы электронных переходов	178
а) Правила отбора (178). б) Допустимые электронные переходы (182). в) Запрещенные электронные переходы (206).	
4. Возмущение	208
5. Эффект Зеемана	221
Глава VI. Принципы построения, электронные конфигурации и валентность	227
1. Определение молекулярных термов из состояний отдельных атомов	227
2. Определение молекулярных термов из состояний объединенного атома	233
3. Определение многообразия термов по электронной конфигурации	234
а) Квантовое число отдельных электронов (234). б) Принцип Паули в случае молекулы (242). в) Вывод типа термов на основе электронной конфигурации (243). г) Многообразие термов молекулы (247).	

4. Устойчивость молекулярных электронных состояний; валентность	256
а) Гомеополарная связь (атомная связь) (257). б) Гетерополарная связь (ионная связь) (273). с) Связь Ван-дер-Ваальса (276).	
Глава VII. Сплошные и диффузные молекулярные спектры; диссоциация и преддиссоциация	278
1. Сплошные спектры и границы схождения полос; диссоциация молекул	278
а) Поглощение (278). б) Испускание (287).	
2. Диффузные молекулярные спектры и преддиссоциация	291
а) Общие замечания о спонтанных процессах диссоциации молекул без излучения (291). б) Процессы разложения без излучения в случае молекулы (294). с) Правила отбора для преддиссоциации (299). d) Другие диффузные молекулярные спектры (313).	
3. Определение теплот диссоциации	314
а) Определение границ диссоциации (315). б) Определение продуктов диссоциации (319).	
Глава VIII. Примеры, результаты и применения	325
1. Диаграммы уровней энергии; молекулярные константы	325
2. Применения полосатых спектров в других областях физики	346
3. Применения в области химии	353
4. Применения в астрофизике	360
Литература	367
Дополнительная литература	378
Именной указатель	382
Предметный указатель	385
Обозначения	397

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамс 362
 Адель 360, 361
 Азамбуя Д. 200
 Аймс 43, 44
 Аллен 345
 Алми 172, 197, 198
 Анри 41
 Арно 343
 Бак 29, 165
 Баллард 316
 Барбье 360
 Баркер 106, 360
 Бартлетт 263
 Бартоломе 73, 104
 Беверслорф 72
 Беджер 345
 Бейтлер 77, 118, 299, 319
 Бенгтсон-Кнаве 189, 220, 312
 Бэр 312
 Бернард 360
 Бете 347
 Бик 348
 Блю 204
 Бонгеффер 294, 295, 296
 Борн 110, 273, 294
 Брайс 122
 Брандт 172, 174
 Браун 151
 Брикуэдде 106
 Брокуэй 325, 343
 Бронс 130, 215
 Бронс Ф. 215
 Будо 160, 165, 172, 181, 196, 204, 206, 217
 Бултуис 210
 Бурмейстер 43
 Бэбкок 124
 Бэйлис 282, 283, 328
 Бэли 12
 Бердж 12, 80, 82, 114, 125, 137, 315, 316, 344
 Бэчер 347
 Бюттенбендер 305, 323
 Быховский 342, 343
 Вакеншима 152
 Ван-Вийк 152
 Ван-дер-Варден 160
 Ван-дер-Циль 221, 323
 Ван-Флек 125, 168, 171, 175, 178, 206, 207, 217, 257, 311, 347
 Вегард 361
 Вейцель; 80, 82, 87, 88, 153, 167, 171, 181, 205, 217, 221, 236, 237, 241, 248, 251, 348
 Верли 130, 151
 Вернон 78
 Вигнер 157, 175, 178, 220, 227, 229, 232, 294
 Вилларс 307
 Вильдт 361
 Вильсон 211
 Вин 12
 Винанс 283, 289
 Витмер 157, 175, 178, 227, 229, 232
 Воеводский 354
 Вольф 12
 Вуд В. 280
 Вуд Р. 49, 155, 226
 Вульф 360
 Вурм 362, 363, 364
 Вьюерсдорф 151
 Габер Г. 312
 Габер Ф. 353
 Гайтлер 221, 257, 259, 262, 263
 Гаудсмит 23
 Гауцит 360
 Гейдон 204, 324
 Геймер 160, 217
 Гельман 258, 263
 Гендрикс 343
 Геннинг 326
 Герман 361
 Герцберг Г. 44, 62, 105, 119, 120, 140, 215, 217, 268, 269, 301, 305, 308, 311, 312, 315, 316, 318, 323, 324, 326, 343, 358, 363
 Герцберг Л. 140, 316
 Герэ 114, 138, 209, 215, 225, 308, 326, 327
 Гольнау 152, 312
 Грундштрэм 328
 Гультен 125, 217, 306
 Гунд 98, 157, 160, 245, 246, 257, 263, 266
 Гунтер 272
 Даймонд 280
 Даффендек 151
 Двайер 343
 Деннисон 103, 106, 351
 Девонс 78, 82, 135, 153, 174, 192, 221
 Джемс 62, 72, 78, 149, 258, 283, 290
 Дженкинс 12, 120, 121, 123, 125, 130, 131, 134, 135, 144, 209.
 Джеспесен 343
 Джермер 280
 Джибсон 283
 Джильберт 198
 Джиок 124
 Джонстон 124
 Джоргенсен 82

Дикке 49, 82, 124, 125, 137, 171, 188, 198,
200, 204, 212, 213, 217, 248, 251

Дирак 24

Дуглас 268

Дэнхем Дж. 72, 82

Дэнхем Т. 361, 362

Дюран 155

Дюфей 360

Ельяшевич 155

Еропкин 124

Зенфтлебен 280

Земплен 215

Злотник 221

Зоммерфельд 52, 54, 56, 61

Иоргенсен 137

Ирлс 195

Исти 114

Итмэн 215, 298

Кабан 360

Казимир 137

Кайзер 12

Кассель 353, 354

Кинг А. 125

Кинг Г. 263, 272

Клазиус 104

Кларк 344

Клейн 78

Клеменс 251

Кливе 44

Кнауэ 316, 349

Кнезер 349

Кнут 221

Ко 342

Ковакс 165, 181, 217

Коллинз 321

Кондон 147, 208, 306, 307

Кондратьев 124, 155, 289, 353, 354, 357

Конен 12

Копферман 200

Корбино 226

Костер 130, 210, 215

Крамерс 165

Кратцер 105

Кренн 290

Кристи 169, 174, 175, 178, 248

Кришна 48

Крониг 58, 77, 96, 125, 160, 168, 179, 212,

213, 216, 217, 294, 295, 299, 300

Кроуфорд 82, 137, 221, 222, 224, 225

Кулидж 62, 72, 78, 149, 258, 283, 290

Кун Г. 285, 291

Кун В. 292

Куш 343

Кэрролл 226

Кэрри 140, 316

Кюль 358

Ладенбург 360

Лазло 121

Лайман 152

Лампланд 360

Лангстрот 150

Ландсберг 48

Левин 44, 45, 85, 105

Лейпунский 289

Леннард-Джонс 251, 255

Лешгейм 272

Лонгэр 345

Лондон 153, 257, 259, 276, 354

Лотмар 77

Лохте-Хольтгревен 152, 188, 200, 349

Лумис 105, 155, 226, 317, 343

Льюис 82, 137, 351, 358

Макалузо 226

Мак-Вуд 343

Мак-Дональд 221

Мак-Келлар 123, 125, 144

Мак-Кэй 349

Мак-Леннан 348

Мак-Леод 348

Максвелл 343

Мандельштам 48

Мартин Г. 292

Мартин Е. 187, 343

Матесон 73

Махант 204

Мейер 44, 45, 85, 105, 273

Мейсснер 12

Мекке 124, 325, 344, 352

М'Ивсен 343

Мишлер 130, 352

Мозли 343

Морзе 72, 77, 344

Мошл 198

Мунди 318, 326

Мэкер 349

Мэлликен 12, 68, 73, 109, 121, 124, 130,

163, 165, 167, 168, 169, 172, 174, 175,

178, 181, 184, 188, 195, 196, 197, 202,

205, 207, 229, 231, 232, 237, 241, 246, 248,

249, 255, 264, 266, 270, 272, 274, 276, 283,

315, 324, 328

Мэрикофер 312

Мэрфи 106

Набандян 354

Нейман 220

Нерин 160

Ниренберг 221

Нодэ 124, 125

Нордгейм 262

Норлинг 72

Нусбаум 317

Несвин 160, 172, 198

Ольденберг 152, 291, 343

Ольсон 220, 312

Оппенгеймер 110

Орнштейн 152

Паттерсон 37

Паулинг 211, 263, 276

Пенни 221, 324, 343

Пирс 198, 204

Плачек 69, 89

Поляни 294

Попов 357

Прайс 321, 343

Престон 291

Презент 72, 149, 258, 283, 290

Прилежаева 288

Прингсхейм 155
 Приходько 349
 Пэшл 77, 262

Раби 221
 Рабинович 280
 Разетти 86, 347
 Райдил 48
 Райс 348
 Раман 48
 Рейхардт 352
 Ривэнс 151
 Рид 114
 Ридберг Р. 75, 78, 312, 316
 Ридэл 89
 Ричардсон О. 171, 248
 Ричардсон Р. 365
 Розенталь 13, 131, 135, 314
 Рой 151
 Россини 342, 343
 Роулинс 48, 89
 Рутс 130

Салов 349
 Самюэль 272
 Слэтер 263
 Сляйфер 360, 361
 Смайс 124
 Сноу 48, 89
 Спинкс 44, 65, 105
 Стен 263
 Стенвинкель 217
 Степанов 214, 215, 216
 Суча 322

Такаминэ 322
 Танака 322
 Теллер 69, 77, 81, 264, 312
 Теренни 288, 319, 357
 Тил 343
 Тонсберг 361
 Тэрнер 280, 311, 312

Уайт Дж. 352
 Уайт 12
 Уленбек 23
 Улер 37
 Уотсон 125, 130
 Ури 106

Фаркас А. 104
 Фаркас Л. 104, 294, 295, 296, 312 318
 Финкельбург 149, 291, 343

Фокс Г. 114
 Фокс Дж. 363
 Франк Дж. 274, 279, 281, 294, 312
 Франк Г. 352
 Фрейденберг 285
 Футс 360

Хазунума 221
 Хан О. 329
 Хан О. Т. 343
 Ханле 348
 Харди 106
 Хармс 12
 Хартек 103, 104
 Хеймер 204
 Хенлем 153
 Хилл 171, 225
 Хиллер 103
 Хиллерас 78
 Хогнесс 281
 Холст 192
 Хонфилд 290
 Хорсфол 197
 Хебб 165, 175
 Хэдрик 114
 Хэтчиссон 72

Чайлдс 124
 Черни 46
 Чэллакомб 172, 198
 Чэпмен 361

Швейтцер 200
 Шерман 257
 Ши 137
 Шилл 12
 Шляпп 165
 Шмид 114, 215, 225, 308, 326, 327
 Шольц 73
 Шпонер 125, 312, 315, 319, 325
 Штейнер 349
 Штюкельберг 283, 289, 348
 Шулер 152, 312

Элвардс 44
 Эйкен 12, 103, 282
 Эллис 349
 Эльбе 351, 358
 Эльзассер 60

Юнгер 299

Яблонский 286, 348

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизация (см. Преионизация)
 Азот, атом N, низко-лежащие состояния 323
 Азот активный 319
 послесвечение 319
 Амплитуда колебания молекулы 57
 Ангармоничность 71, 73, 112
 Антистоксовы линии в комбинационных и резонансных спектрах 65, 67, 68, 91, 117
 Аперiodические движения 18, 278
 Атмосфера Земли 359—361
 спектр поглощения 360
 температура верхних слоев 361
 Атмосферы планет 361
 Атом:
 объединенный 227—233, 239
 разъединенный 227—233
 Атомная связь 257—272
 Атомные константы 12
 Валентность 227, 256—277
 атома 260
 гомеополярная 257—272
 насыщение 261
 объяснение Гельмана 258
 теория Гайтлера-Лондона 257—263, 269, 272, 277
 теория Гунда-Мэлликена 263—272
 теория Паулинга-Слэтера 263
 Гетерополярная 257, 273
 ионная 256, 273—276
 орбитальная 263
 спиновая 261
 Венсра 361
 Вероятность перехода 21, 97, 293
 без излучения 292—293, 295, 299, 301, 302, 312, 348
 в колебательной структуре 148
 в химических реакциях 355
 между симметричными и антисимметричными состояниями 97, 102
 Вероятность электронного перехода 147—148, 285, 290
 Ветви полосы 36, 44, 68, 83, 86, 89, 126, 182—206
 анализ 142, 205
 метод Лумис-Вуда 142—143
 запрещенные 206
 определение типа ветвей 140
 образование канта 39, 84, 128
 распределение интенсивности 41, 93, 94
 151, 153, 181, 190, 195, 204
 ветвь *O* 68, 86, 196, 208
 ветвь *P* 36, 39, 44, 68, 83, 127, 140, 186, 192
 дублетные 184, 205
 наименьшее значение *J*, 83, 127
 распределение интенсивности 93, 94, 149, 153
 тройные 202—203
 формула 83, 84, 126, 130
 O-форма 193, 195, 196, 201
 Q-форма 192, 196, 201
 S-форма 195
 ветвь *Q* 36, 44, 68, 83, 126, 139, 185, 186, 192, 196, 201
 дублетные 184, 205
 наименьшее значение *J* 83, 127
 распределение интенсивности 93, 94, 151, 153
 тройные 202—203
 формула 83, 85, 126, 130
 Q-форма 192, 196, 201
 S-форма 193, 195, 196, 201
 ветвь *Q* 40, 68, 86, 89, 126, 128, 140, 192, 196, 201
 кант 129
 наименьшее значение *J* 127
 пересечение с ветвями *P* и *R* 128—129, 141, 143
 распределение интенсивности 153
 формула 86, 89, 126, 130
 P-форма 184, 186, 192, 195, 207
 R-форма 185, 186, 192, 196, 201, 207
 ветвь *S* 68, 86, 89, 196, 208
 главные 181, 186, 187, 192, 202, 204
 нулевые (см. ветвь *Q*)
 обратные 39, 84, 128
 отрицательные (см. ветвь *P*)
 положительные (см. ветвь *R*)
 спутники 181, 186, 192, 202
 Взаимодействие:
 между колебанием и вращением 80, 81, 83, 88, 110, 125
 между колебанием и электронным движением 110, 220
 между *L* и междядерной осью 156, 163, 166, 169, 231
 разрыв связи 169—171
 между *L* и ядерным вращением 166, 169, 205
 между молекулами и другими частицами 97
 между *S* и Λ 158, 171, 180
 между электронным движением и вращением 95, 110, 137, 162—178, 210, 217
 между электронами 116, 244, 266
 между ядерным спином и молекулой 102
 „отталкивание“ двух состояний 210, 276, 291, 305, 348

- Взрыв 353
 Взрыв смеси хлора и водорода 356—357
 Водород, атом Н 15, 17, 31, 51
 серия Бальмера 17
 Водородоподобные ионы 16, 17
 Возбуждение:
 отдельных серий в спектре поглощения 116—117
 путем атомных и ионных столкновений 348
 Возмущения 132, 142, 208—221, 291, 298
 в колебательной структуре 210, 217
 во вращательной структуре 208, 213
 диаграммы уровней энергии 212, 214, 215
 добавочные линии 216
 Зееман-эффект 225, 226
 компоненты А-дублета 214
 нормальное распределение интенсивности 208, 216, 298
 определение типа и констант возмущающего термина 215, 216
 периодическое повторение (диаграмма Шмида-Герэ) 215, 216
 правила отбора 212, 218, 225
 применение к возмущениям принципа Франка-Кондона 218, 219
 теория 210
 типы 208, 213, 214, 218
 Волновая механика, основные понятия 18—24
 Волновое число 13
 Волчок симметричный 86—89, 163—165
 векторная диаграмма 88
 взаимодействие колебания и вращения 125
 вращательная частота 87
 выпадающие уровни 88, 164
 инфракрасный спектр 88
 правила отбора 88, 126
 свойства симметрии уровней 95
 спектр комбинационного рассеяния 89
 уровни энергии и термы 88
 Восприимчивость, парамагнитная 347
 Вращение двухатомных молекул 52—56,
 62—69, 78—89, 92—104, 106
 квантованное в твердом и жидком состоянии 348
 связь с электронным движением 162—178
 Врожденное обменное 258
 Врожденный газ 101
 Галлий, атом Ga 130, 206, 334
 Галоиды (галогены):
 валентность галоидов 261
 полосы поглощения в видимой области спектра 205, 206, 315, 320
 рекомбинационные спектры 289
 Гармоники 71
 Гелий, атом, возбуждение молекулярными лучами Н и D 348
 Гидриды:
 междядерные расстояния и силовые константы 344
 электронная структура 248, 262, 270
 галоидов (галондородоводороды):
 инфракрасные и комбинационные спектры 42, 62
 сплошные спектры поглощения 31, 280, 318
 Граница:
 длинноволновая:
 сплошного спектра диссоциации 280, 317
 сплошного спектра ионизации 278
 коротковолновая сплошного спектра 284
 преддиссоциации 298, 303, 310, 317
 недостаточная резкость 305
 серии термов (серии линий) для атомов 16, 17
 Границы:
 диссоциации 145, 279, 315
 верхние и нижние предельные значения 311, 317, 324
 определение 315—319
 по возбуждению атомной флуоресценции 319
 по границам преддиссоциации 298, 303, 311, 317, 323
 по длинноволновой границе сплошного спектра поглощения 317
 по сходимости полос 315, 320
 по хемилюминесценции 319
 путем экстраполяции границ сходимости 315
 ионизации 298
 схождения:
 серия Ридберга 278
 серия полос 116, 117, 144, 279, 315
 экстраполяция 315
 Группы диагональная 36, 118
 Диаграмма:
 уровней энергии:
 для возмущений 212, 214
 для отдельного электрона 236
 для отдельных молекул 249, 322, 326
 для переходов от случая Гунда *a* к случаю *b* 171
 для переходов от случая Гунда *b* к случаю *d* 170
 для полос с ветвями *P* и *R* 83
 для полос с ветвями *P*, *Q* и *R* 127
 для симметричного волчка ($\Delta = 2$) 88
 для состояния $^3\Delta$ 159
 для $^2\Pi - ^1\Pi$ 200
 для $^2\Pi - ^2\Pi$ 201
 для $^1\Pi - ^1\Sigma$ 188
 для $^2\Pi(a) - ^2\Sigma$ 194
 для $^2\Pi(b) - ^2\Sigma$ 193
 для $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^-$ 185
 Фортрата 39, 127—128, 143, 195—196
 Диаграммы векторные:
 для атома 28
 для молекул:
 в магнитном поле 223
 в случае Гунда *a* 163
 в случае Гунда *b* 164
 в случае Гунда *c* 165
 в случае Гунда *d* 166
 для симметричного волчка 88
 Дипольное излучение, обычное (электрическое) 22, 62, 96, 97, 179, 206, 208
 вынужденное 208
 магнитное 22, 96, 97, 207
 Дипольный момент 22, 55, 61
 индуцированный 64
 магнитный 22
 постоянный 55, 67

Диссоциационное равновесие 358, 363

Диссоциация:

вращением 309 (см. также Преддиссоциация вращением)

молекул 75, 116

определение энергии диссоциации 206, 314—324

предельная кривая 309, 311

таблица 329—343

энергия диссоциации нормального состояния 314

энергия диссоциации молекул Ван-дер Ваальса 278—291

Дифракция корпускулярных лучей 19

Диффузность полос:

как следствие преддиссоциации 295

как следствие преионизации 298

недостаток чувствительности, как критерий преддиссоциации 297

эффект Оже, как причина, вызывающая диффузность полос 294

Дуга (температура дуги, возникающей при электрическом разряде) 349

Единицы атомных весов, Астона и химические 12, 13, 74, 125

Единицы энергии, переводные коэффициенты 13

Закон:

Больцмана, распределения энергии 90

Юри 347

Эренфеста, адиабатический 235

Эйнштейна, фотохимической эквивалентности 355

Захват электрона 18, 234, 278

Звезды переменные 364

Изотопический эффект 151—155, 176—182, 211

во вращательно-колебательных спектрах 104—107, 144

в преддиссоциации 195—197

в электронных полосах 121—125

для гидридов 125, 144

Изотопы 124

Инверсия (отражение в начале координат) 94, 161, 175, 236

Интеграл перекрытия 148, 281

Интенсивности, распределение 41

влияние температуры 41, 93, 151, 349

во вращательной тонкой структуре:

вращательно-колебательных полос 92—94

электронных полос 41, 151—155, 181, 192, 204

аномальное 42, 296

возмущения 208, 216—217

зависимость от условий возбуждения 152, 312

переходы $\Pi - \Pi$ и $\Pi - \Sigma$ 153

переходы $\Sigma - \Sigma$ 151

чередование интенсивностей 41, 154, 183, 187, 191, 199, 203

во вращательных спектрах 94

в колебательной грубой структуре:

вращательно-колебательных полос 43, 99

электронных полос 41, 144—155

аномальное, объясняющееся преддиссоциацией 296

в спектре испускания 41, 149, 296

в спектре поглощения 41, 144, 145

зависимость от колебательных собственных функций 147—148

парабола Кондона 149—151

принцип Франка-Кондона 147

в спектрах комбинационного рассеяния 50, 65, 67, 68, 69, 94

в сплошном спектре диссоциации 280, 290

Интенсивность:

симметричные флюктуации 313

спектральных линий 22

Интеркомбинации 206

запрещенные:

для симметричных и антисимметричных состояний 96, 102, 155

для синглетов-триплетов и т. д. 29, 179—180, 206

Ионизационный потенциал:

атомов 18, 274

двухатомных молекул 240, 248, 278, 345

Ионизация 18, 234, 278

Ионность 276

Ионы, взаимодействие 273, 347

Ионный радиус 273, 275

Кант полосы 31, 39, 84, 112, 127—128, 130

Квадрупольный момент 22

Квазимолекула 284, 347

Квант действия 12

Кванты вращательные 69

Кванты колебательные 58, 63, 73—74, 113, 115, 123, 315

Квантование пространственное 23, 27, 222, 228

Квантовое число:

атомное, результирующее, F 30

вращательное, J 52, 55, 79, 87—88, 125, 163

главное, l :

атома 15, 24

молекулы 235, 239

колебательное, v 43, 58, 60, 71, 111

правила отбора:

для ангармонического осциллятора 72

для возмущений 217

для гармонического осциллятора 61

для колеблющегося ротатора 82

для комбинационного рассеяния 66, 73

для электронных переходов 111, 144

компоненты J в направлении поля, M , M_J 29, 54, 180, 221, 231

правила отбора 29, 222, 225

компоненты K в направлении поля, M_K 224

компоненты L в направлении поля, M_L 29, 156, 228

правила отбора 29

компоненты S в направлении поля, M_S 29, 158, 224

правила отбора 29, 180, 224, 225

компоненты S вдоль междядерной оси, Σ 158, 205

правила отбора 179, 201, 205

- компоненты T в направлении поля, M_T 99
 момента количества движения ядерного вращения, R 167, 170
 полного момента количества движения за вычетом спина, K 164—165, 170, 171—171, 195, 203, 307
 правила отбора 181, 183, 193
 полного ядерного спина молекулы, T 99
 результирующего атомного орбитального момента, L 27
 правила отбора 29
 результирующего молекулярного орбитального момента 156
 результирующего спина, S 27, 158, 243
 определение из термов разделенных атомов 230
 связь с валентностью 260
 правила отбора 29, 179, 206
 для возмущений и преддиссоциации 213, 299, 311
 результирующего электронного момента количества движения, A 87, 157, 228, 233, 243
 правила отбора 179
 в случае возмущений и преддиссоциации 213, 214
 спина электрона, s 23, 237
 Колебания двухатомных молекул 51—107
 период колебания 63
 Кома (головная часть кометы) 362
 Кометы 362
 Комбинационный дефект 189, 193
 Комбинационные разности $\Delta_1 F(J)$, $\Delta_2 F(J)$ 131—139, 189
 Комбинационные смещения 47—50, 67—68, 73, 86
 Комбинационные соотношения 131—139, 186, 189, 197
 Константы:
 вращательные:
 изменение в результате возмущений 217
 изменение в результате колебаний 80
 изотопных молекул 106
 определение 62, 68, 84, 131—139, 141
 из возмущений 215—216
 из $\Delta_1 F$ 138—139, 189
 из $\Delta_2 F$ 132, 187, 189, 190, 197, 204
 таблица 329—343
 колебательные 71, 73, 77—78, 111, 130, 344
 определение 63, 69, 73, 112, 129, 190
 из возмущений 215—216
 таблица 329—343
 молекулярные, таблица 329—343
 Ридберга 12, 17
 силовые k , k_e 60, 63, 69, 74, 104, 114, 130, 325, 344
 спиновой связи 159, 172, 225
 физические 12
 Линии:
 естественная ширина 293, 297
 комбинационного рассеяния 48, 65, 86
 расширение 286, 291, 292, 294, 295
 Фраунгофера, теллурические 359
 Магнетон Бора 222, 248
 Марс 362
 Масса:
 атомов 104, 125, 144
 приведенная 52, 58, 60, 74, 135
 электронная 12
 Матричные элементы 22, 66, 147—148, 211, 218
 Метод наименьших квадратов 137
 Модели, поясняющие природу молекулярных спектров 51, 70, 80, 210
 Модификации газов, симметричная и антисимметричная, орто и пара 101, 103, 351
 Молекула:
 гантельная модель 52, 86
 образование при столкновениях двух тел 287, 355
 образование при столкновениях трех тел 287, 319, 355
 физическая устойчивость 256
 химическая устойчивость 256, 352
 электронные оболочки 242
 Молекулы:
 Ван-дер-Ваальса 276, 286, 314
 изостерические 254
 изотопные 124
 вращательные уровни 106—107
 колебательные уровни 104—105
 неполярные 257
 полярные 257
 с одинаковыми атомами 247, 251
 с одинаковыми ядерными зарядами:
 определение типа термов по электронной конфигурации 247
 орбитали 241
 принцип Паули 242
 правила отбора для симметрии 179
 с одинаковыми ядрами 41, 96—104, 154, 175, 178
 вращательный комбинационный спектр 97, 98
 квадрупольные вращательно-колебательные спектры 62, 96, 207, 288, 362
 модификация 101, 103, 351
 отсутствие инфракрасного спектра 62, 97, 288
 поочередно выпадающие линии при $J=0$ 97, 124
 свойства симметрии вращательных уровней 96, 97, 175, 176
 электронные полосатые спектры 154, 183, 187, 191, 198, 199, 202, 204
 с разными ядерными зарядами:
 орбитальные функции 241
 принцип Паули 242
 соответствие электронных орбиталей 238
 с разными ядрами 104
 AgCl 122, 330
 AgH 220, 250, 330
 AlH 40, 191, 199, 330, 363
 комбинационный дефект в состоянии $^1\Pi$ 189
 преддиссоциация 296, 298, 309, 312
 электронная структура 250
 AlH⁺ 250, 330
 AlO 330, 363
 AuH 250, 330
 B₂ 252, 268

- BH 129, 191, 221, 250, 331
 BH⁺ 250, 331
 BO 197, 331, 364, 365
 изотопический эффект 123
 электронная структура 253, 254
 BaH 197, 250, 331
 Be₂ 252, 268
 BeF 253, 254, 331
 BeH 197, 250, 262, 263, 277, 331
 BeH⁺ 250, 331
 BeO 183, 191, 253, 254, 315, 332
 вращательные константы B_v , B_e , α_e ,
 D 134
 кривые $\Delta_2 F(J)$ 133, 136
 момент инерции и междядерное рас-
 стояние 135, 136
 тонкая структура зеленых полос 131
 Bi₂ 266, 331
 BiH 250, 331
 Br₂ 123, 220, 226, 279, 320, 328, 331
 C₂ основное состояние 251
 потенциальные кривые наблюдаемых
 триплетных состояний 327
 спектр 200, 204, 319, 332, 352, 362
 энергия диссоциации 319, 364
 электронная структура 252, 254, 262,
 263, 268
 CN 198, 204, 238, 250, 333, 351, 352, 364
 C—N, энергия связи в многоатомной мо-
 лекуле 359
 CH₄, атомная теплота образования 359
 в атмосфере планет 361
 CN 33, 179, 349, 362
 возмущения 208, 209, 213—214, 215
 кривые B_v 130
 красные полосы 195, 196, 362
 потенциальные кривые 327
 расщепление дублета в состоянии ²Π
 171, 172
 теплота диссоциации 327
 фиолетовые полосы 35, 36, 39, 130, 137,
 208, 209, 225, 362
 электронная структура 253, 254, 255
 CO 91, 298, 311, 318, 333, 363
 диаграмма уровней энергии 326
 инфракрасные и комбинационные по-
 лосы 42, 48
 колебательные и силовые константы 114
 полосы Камерона (²Π — Σ) 206, 326
 спектр 32, 41, 114—115, 118, 206, 326
 энергия диссоциации 326, 358, 364
 электронная структура 238, 253, 254—
 255, 270
 четвертая положительная группа 114—
 115, 138, 326
 CO⁺, полосы кометных хвостов 40, 198,
 253, 254, 333, 362
 CO₂, поглощение в атмосфере Земли и в
 атмосфере Венеры 360, 361
 CP 184, 255, 333
 CS 255, 333
 CaH 197, 250, 332, 363
 обрыв тонкой структуры 42, 297, 304,
 312
 потенциальная кривая 328
 состояние ²Π 174
 Cd₂ 284, 332
 CdH 195—197, 250, 290, 332
 CdH⁺ 250, 332
 Cl₂ 91, 253, 269, 280, 333
 сплошной спектр, потенциальные кри-
 вые 280, 282
 фотореакция с H₂ 356
 D₂ 335, 351 (см. также H₂)
 ориентация ядерного спина и статисти-
 ческий вес вращательных уровней
 нормального состояния 100
 чередование интенсивности 184
 DCI 106, 335 (см. также HCl)
 F₂ 253, 269, 280, 334
 H₂ 91, 169, 225, 239, 335, 363
 аномальные серии вращательных термов
 171
 в атмосфере планет 262
 вращательные уровни, статистический
 вес и ориентация ядерного спина 99
 горение 353
 ионизационный потенциал 248, 298, 345
 ионные состояния 273
 квантованное вращение в жидком со-
 стоянии 348
 основное состояние, потенциальная кри-
 вая и колебательные уровни 76, 118,
 258, 315, 335
 полосы Лаймана 118
 преддиссоциация 296, 318
 преионизация 298, 345
 распределение плотности вероятности
 электронов 259
 смесь двух модификаций (орто и пара
 H₂) 103, 351
 состояние отталкивания ³Σ_g⁺ 258, 277
 спектр 31, 118, 183, 191, 204, 233
 спектр комбинационного рассеяния 48,
 49, 50, 86, 348
 сплошной спектр 258, 289
 теплоемкость 352
 теплота диссоциации 257, 317, 335, 364
 фотореакция 356
 чередование интенсивности 99, 184
 электронные состояния (возбужденные),
 диаграмма уровней энергии 249, 259
 электронная структура, валентность 249,
 252, 257
 H₂⁺ 252, 264, 335
 HBr 42, 48, 250, 335
 HBr⁺ 250, 335
 HCl 275
 близкий инфракрасный спектр (полосы)
 42, 43, 63, 73, 105
 тонкая структура 44, 94, 137, 349
 далекий инфракрасный спектр 46, 49,
 62, 79
 инфракрасные и комбинационные спек-
 тры HCl в жидком состоянии и в
 растворах 350
 основное состояние константы, потен-
 циальная кривая 70, 73, 84, 275, 335
 тепловое распределение в основном со-
 стоянии 91, 93
 электронная структура 250
 эффект изотопии 104

- HC1^+ 198, 250, 335
 H^+Cl 106, 335
 HD 104, 335 (см. также H_2)
 HF 42, 250, 335
 HJ 42, 48, 250, 331, 345
 H_2O , атмосферные полосы 360
 атомная теплота образования 358
 энергия разделения первого (второго) атома H 359
 HS 250, 336
 $\text{He}_2(\text{He} + \text{He})$ 101, 169, 240, 277, 335, 345
 аномальные серии вращательных термов 171
 спектр 101, 183, 191, 204, 213, 225 и 234
 сплошной спектр 290
 электронная структура 290
 He_2^+ 252, 267, 335
 Hg_2 31, 285, 286, 287, 290, 314, 335
 HgAr 277, 286
 HgH 197, 250, 298, 306, 307, 309, 335
 HgH^+ 250, 335
 InH 250, 336
 J_2 31, 226, 301, 311, 312, 336, 356
 резонансный спектр 154
 схождение полос и сплошной спектр поглощения 117, 279, 320
 тепловое равновесие при диссоциации 357
 тепловое распределение колебательных уровней в основном состоянии 90
 JCl 123, 305, 336
 K_2 226, 317, 336
 KH 250, 336
 Li_2 183, 191, 239, 252, 337
 потенциальные кривые 109
 электронная структура 267
 LiH 248, 337
 MgF 277, 337
 MgH 195, 196, 197, 202, 250, 337, 363
 преддиссоциация 300
 MgH^+ 250, 337
 N_2 91, 172, 191, 220, 338, 360, 363
 диаграмма уровней энергии 322
 ориентация ядерного спина и статистический вес во вращательных уровнях основного состояния 100
 остаточное свечение 319
 полосатый спектр 206, 322
 преддиссоциация 304, 312, 318, 323
 серия Ридберга, сплошной спектр ионизации (потенциал) 234, 240, 278, 322, 345
 спектр комбинационного рассеяния 48—49, 98, 100, 102, 348
 теплота диссоциации 317, 323, 364
 тонкая структура 2-й положительной группы N_2 47, 203
 электронная структура 252, 260, 263, 268
 N_2^+ 119, 187, 215, 304, 323, 338, 360—361, 362
 электронная структура 253, 254, 269
 ΔG -кривые 120
 распределение интенсивности в тонкой структуре 153, 154
 NH 338, 353, 364
 потенциальные кривые наблюдаемых электронных состояний 272
 тонкая структура полос 40, 198, 204
 электронная структура 250, 270
 NH_3 в атмосферах планет 361
 NO 198, 202, 338
 инфракрасные и комбинационные полосы 48, 89
 парамагнетизм 347
 потенциальные кривые и диаграмма уровней энергии 302, 326
 преддиссоциация 296, 302, 312
 фотохимическое разложение 356
 N_2O_2 , атмосферное поглощение 360
 NS 202, 338
 Na_2 143, 183, 191, 226, 253, 269, 277, 338
 резонансный спектр 117, 151, 154
 NaCl 274, 338, 354
 NaH 250, 338
 NaJ 281, 338
 $\text{Ne}_2(\text{Ne} + \text{Ne})$ 253, 269
 O_2 91, 188, 278, 315, 325, 339, 354, 363, 364
 атмосферные полосы, полосы 124, 207, 360
 диаграмма потенциальных кривых 320
 запрещенные ультрафиолетовые полосы 206, 321, 360
 парамагнетизм 347
 сплошной спектр ионизации (потенциал) 278, 345
 спектр жидкого и твердого O_2 348
 спектр комбинационного рассеяния 48, 97, 351
 теплоемкость, влияние состояний $^1\Sigma$ и $^1\Delta$ на теплоемкость 351
 теплота диссоциации 320, 364
 ультрафиолетовые полосы поглощения (полосы Шумана-Рунге) 188, 315, 316, 320
 фотореакции 356
 электронная структура 253, 254, 262, 268
 O_2^+ 198, 202, 253, 254, 269, 339
 O_3 , атмосферное поглощение 360
 OH 173, 198, 250, 339, 351, 352, 353, 354, 363
 $\text{O}-\text{H}$, энергия связи в многоатомных молекулах 359
 P_2 36, 183, 339
 преддиссоциация 310, 311, 317
 электронная структура 253, 256, 269
 PH 198, 250, 339
 PN 32, 118, 191, 339
 колебательные и силовые константы 114
 парабола Кондона (интенсивности полос) 149
 таблица Деландра, схема кантов 34, 113
 электронная структура 255
 PO 202, 339
 S_2 91, 253, 269, 339—340, 358
 преддиссоциация 41, 295, 304, 312, 318
 SO 187, 318, 341
 Se_2 312, 340
 SiF 202, 340, 364, 365
 SiH 202, 250, 340, 364
 SiN 255, 284, 340, 364
 SiO 255, 340
 SiS 253, 340

- SnH 250, 341
 SrH 197, 250, 312, 341
 TlO 204, 342, 364
 TlH 301, 342
 VO 204, 342
 Zn_2 284
 ZnH_2 197, 250, 342
 ZnH^+ 250, 342
 ZrO 204, 342, 364
 Момент инерции 52, 55, 62, 69, 78, 80, 82, 134—135, 137, 186, 205, 329
 изменение в результате колебаний 80
 относительно междуядерной оси 87, 88
 Момент количества движения 21, 26, 27
 атомный 30 (см. также F)
 ротатора 52
 полный 162—167, 221—222 (см. также J)
 полный за вычетом спина 164 (см. также K)
 симметричного волчка 86
 электрона 235 (см. также I)
 электронов в молекуле 86, 156, 163, 165, 171, 228, 234, 243—244 (см. также A, λ , Q)
 Момент магнитный:
 атомного ядра 99, 102
 молекулы 221—223, 347
 средняя величина 347
 Момент перехода 147
 Мультиплетность 28, 158, 163, 171—178
 атомных термов 28
 определение из термов разъединенных атомов 230
 правила отбора 179—180, 213
 связь с валентностью 260
 чередование 28, 159
 A-удвоение 167
 Нептун 361
 Нутация 87, 163
 Обертоны 70, 72—73
 Обмен:
 электронов 258
 ядер 96, 178
 Орбитали 237, 241, 257
 порядок 239, 247
 соответствие при переходе от малых ядерных расстояний к большим 238, 239
 Орбиталь:
 атомная 241
 молекулярная 241
 Орбиты:
 гиперболические 18, 278
 эллиптические Бора 15
 „Орбиты“ электронов в атоме 24
 Оси инерции, главные 86
 Осциллятор:
 ангармонический 69, 78
 инфракрасный спектр 71, 72—73
 классическое движение 70, 74
 колебательная частота 74
 потенциальная кривая 70, 73, 75
 правила отбора 72
 распределение плотности вероятности 72
 силовая константа 74
 собственные функции 72
 спектр комбинационного рассеяния 73, 74
 сплошной спектр термов и диссоциации 75
 уровни энергии и величина термов 71
 эффект изотопии 104
 гармонический 56—62, 79
 инфракрасный спектр 57, 61
 классическое движение 56
 колебательная частота 57, 61
 потенциальная кривая 57, 69
 правила отбора 61, 66
 распределение импульсов 60, 61
 распределение плотности вероятности 59
 собственные функции 59
 согласно старой квантовой теории 58
 спектр комбинационного рассеяния 63—69
 уровни энергии, значения термов 57, 58
 Парабола Кондона 149
 Парамагнетизм 347
 Переходные коэффициенты для единиц энергии 13
 Переходные случаи:
 между атомной и ионной молекулой 275—276
 между случаем Гунда *a* и случаем *b* 171—175, 181—182, 225
 между случаем Гунда *b* и случаем *d* 169—171, 205, 225
 Переходы:
 в результате столкновения в спектре флюоресценции 155
 квадрупольные 22, 62, 97
 правила отбора 96, 206
 электронные 108—155, 178—208
 вращательная структура 125—144, 178—221
 дозволенные 182—206
 запрещенные 206—208
 колебательная структура 111—125
 номенклатура 182
 правила отбора 172—182
 типы 178—208
 $\Pi - \Delta$ 204
 $\Pi - \Pi$, распределение интенсивности 153
 $^1\Pi - ^1\Pi$ 153, 200, 205
 $^2\Pi - ^2\Pi$ 201
 $^3\Pi - ^3\Pi$ 202
 $\Pi - \Sigma$, распределение интенсивности 153
 $^1\Pi - ^1\Sigma$ 127, 188, 226
 $^2\Pi - ^2\Sigma$ 192, 193, 197
 $^3\Pi - ^3\Sigma$ 198
 $^3\Pi - ^1\Sigma$ 206
 $^1\Sigma - ^1\Pi$ 191
 в магнитном поле 222, 224
 $^2\Sigma - ^2\Pi$ 198—225
 $^4\Sigma - ^3\Pi$ 198
 $^4\Sigma - ^4\Pi$ 198
 $\Sigma - \Sigma$ 126, 182—188, 206
 интенсивности 151
 $\Sigma^+ - \Sigma^-$, запрещенные 206, 207—208
 $^1\Sigma - ^1\Sigma$ 126, 127, 182, 183, 226
 $^2\Sigma - ^2\Sigma$ 184, 205, 225
 $^3\Sigma - ^3\Sigma$ 187
 $^3\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ 206
 $^1\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ 207
 $0^+ - 0^+$ 205
 Пламена, элементарные процессы 352

- Пламя, кислородно-водородное 352
 Поверхностные гармоники 54
 Полином Эрмита 60
 Полоса:
 начало полосы 115, 140
 нулевая линия 36, 83, 112, 128, 194
 определение 139, 140
 расстояние от канта 128
 нулевой промежутков 36, 44, 83, 127, 140
 выпадающие линии в нулевом промежутке 89, 127, 188, 192, 198, 199, 204
 определение 31, 125
 основная 44, 70, 72
 полоса без канта 31, 41, 128, 130
 схождения 279, 315, 321
 Полосы:
 Ангстрема, СО 192, 222, 311, 326
 Асуиди, СО 328
 Балдета-Джонсона, СО⁺ 198
 Берджа-Хопфилда 322
 Вегарда-Каплана, N₂ 322
 Вернера, N₂ 191
 влияние магнитного поля 221—226
 влияние электрического поля 208, 221
 вращательно-колебательные:
 комбинационного рассеяния 86
 распределение интенсивности 93, 94
 тонкая структура 83
 Деландра-д-Азамбуя, С₂ 200
 диффузные 41, 256, 294—295, 313
 дублет Бьерума 42
 Камерона:
 CN 206, 326
 СО 206
 кометных хвостов, СО⁺ 362
 Лаймана, H₂ 118
 Лаймана-Берджа-Хопфилда, N₂ 191, 322
 мультиплетные 205
 нулевые, 0—0 35, 112, 123
 отрицательные, N₂⁺ 41, 152, 360, 362
 положительные:
 СО 114, 138, 326
 N₂ 198, 322
 Свана, С₂ 204, 319, 362
 серии в испускании 32, 117
 распределение интенсивности 149
 серии в поглощении 32, 115—117
 аномальные серии 296
 граница схождения 32, 116
 переходящие в диффузные полосы 41, 295, 297
 при высоких температурах 116
 распределение интенсивности 144—147
 серии Ридберга 234, 240, 278, 345
 система полос 35, 111, 115, 122, 125, 149
 „триплетные“, молекулы СО 326
 флюоресценции 42, 66, 117, 119
 гашение полос 311, 363
 хвостовые 120, 130, 150
 Хопфилда-Берджа, СО 326
 Шумана-Рунге, О₂ 188, 360
 Полуширина уровня 293
 Поляризуемость α 64, 66, 96
 изменение α при колебании и вращении 64, 65, 67
 Поправка:
 Дэнхем 82, 137
 Ридберга 16
 Порядковый номер m 36, 44, 84, 130
 Потенциал 70, 77
 Потенциальные кривые:
 ангармонического осциллятора 70, 73, 74, 109
 в случае возбуждения атомов путем атомных столкновений 347—348
 гармонического осциллятора 57
 изменение для изотопных молекул 125
 математическое выражение 70, 77
 метод Клейна-Ридберга 78
 непересечение 220, 266, 305
 объяснение диффузных полос 313
 объяснение распределения интенсивности в колебательной структуре электронных полос 145, 149
 объяснение сплошных спектров поглощения 279, 288
 пересечение 217—221, 262, 267, 270—272, 276, 301—305, 322, 348 с максимумом 221, 309, 315
 соответствующие отталкиванию 220, 283, 290
 эффективные 305, 307, 311
 Потенциальный барьер 304, 309, 348
 Правило:
 Гунда 245
 Лапорта 29, 96
 отбора Кронга:
 для возмущений 212, 220
 для преддиссоциации 299
 нарушение правил отбора 311
 Правила отбора 17, 21, 29, 56, 61, 66, 72, 82, 85—86, 88, 95—96, 126, 178—182, 206
 Правила соответствия Вигнера-Витмера 227—233, 257, 273, 315, 320.
 для одинаковых атомов 231
 для разных атомов 227
 Преддиссоциация 295—312
 аномальные интенсивности в спектре поглощения 296, 298
 влияние давления, влияние условий возбуждения 312
 вращением (случай III) 298, 305
 запрещенная 312
 индуцированная 311, 319, 356
 колебанием (случай II) 298
 критерии 295
 правила отбора 299
 нарушение правила отбора 311
 принцип Франка-Кондона 301
 случай I 298, 301—305
 влияние вращения 309
 случай Ia, Ib, Iv, 304, 311
 случайная 298
 типы преддиссоциации 297
 фотохимическое разложение 296, 357
 Преионизация 291, 294, 298
 Прецессия:
 векторов момента количества движения 23, 26, 87
 J в магнитном поле 222
 K и S вокруг J 166, 224
 l вокруг междядерной оси 235
 L вокруг междядерной оси 156, 157, 163
 S вокруг междядерной оси 158, 163

- Применения спектроскопии молекул:
 к астрофизике 359—365
 к другим областям физики 345—351
 к химии 352—359
 Принцип неопределенности Гейзенберга 20, 60, 158
 Принцип Паули
 для атома 24, 28
 для молекулы 242, 244, 258, 266
 Принцип Франка-Кондона 147—148, 302
 для возмущения 217, 219
 для дискретных электронных переходов 144—151
 для преддиссоциации 301
 для силовых спектров 280, 289, 313
 ограничения 285, 286
 Принципы построения 227—277
 Процесс Оже 291—295
 Процессы:
 горения 352
 разложения без излучения 291—299
 столкновения 347
 фотохимических реакций, первичные 355
 Равновесие:
 тепловое 90, 312
 химических реакций 357
 постоянная равновесия 357
 Радикалы свободные 352
 Распределение:
 плотности вероятности 20
 для ангармонического осциллятора 72
 для гармонического осциллятора 59—60
 для ротатора 54
 для электронов в молекуле 236—237, 259
 тепловое 151
 вращательных состояний 92, 93
 колебательных состояний 90
 Рассеяние света 47, 63—64
 Рассеяние ядер, определение статистики 101, 347
 Расстояние между ядрами (междядерное расстояние) 52, 62, 70, 80, 130, 137, 187, 344
 гидридов 325, 344
 изменения:
 „адиабатическое“ 220, 305
 при колебаниях 80
 при электронных переходах 145—146
 определение 134, 206
 из дифракции электронов и дифракции рентгеновых лучей 325
 таблица 329—343
 увеличение, вызываемое центробежной силой 78
 Расщепление термов (линий) в магнитном поле 221—225
 Резонанс:
 Гейзенберга 244
 как причина, вызывающая возмущения 211
 при столкновениях второго рода 118, 319
 Резонансная флюоресценция 42, 117
 Резонансное вырождение 264
 Резонансные серии (спектр) 42, 117, 118, 154, 190
 аномальные интенсивности 151
 дублетные 42, 154, 190
 одиночные 42, 155
 Рекомбинация:
 атомов при двойных столкновениях 287—289, 355
 атомов при тройных столкновениях 287—289, 319, 355
 электронов и атомных или молекулярных ионов 18, 234, 278, 287
 Ротатор:
 жесткий 52—56, 63—69
 инфракрасный спектр 53, 55, 62
 правила отбора 56, 67
 распределение функции плотности вероятности 54
 свойства симметрии 95
 собственная функция 54
 спектр комбинационного рассеяния 63—64, 67
 уровни энергии, термы 52, 53, 55
 колеблющийся 80—86, 110
 инфракрасный спектр 82
 правила отбора 82—83
 собственные функции 82
 спектр комбинационного рассеяния 85
 уровни энергии 80, 81, 82, 110
 эффект изотопии 107
 нежесткий, уровни энергии и спектр 78, 79, 135
 Сатурн 361
 Связь:
 Рассель-Саундерса, $R-S$ 27, 160, 243, 286, 191
 спиновая, разрыв 99, 171, 172, 182
 явление разрыва 167
 Сдвиг спектральных линий под влиянием давления 291
 Северное (полярное) сияние 360
 Сила:
 дисперсии Лондона 277
 связи Ван-дер-Ваальса 256, 276—277, 283, 286, 314
 связи электронов 265, 266
 Силы обменные 258
 Симметрия:
 вращательных собственных функций 94
 вращательных состояний 94—104, 175—178
 молекулы 160
 полных собственных функций 94—104
 собственных функций 102, 161, 299
 электронных собственных функций 160, 175
 Сложение векторов, согласно квантовой механике, 26
 Случай связи по Гунду 162—167
 случай *a* 163, 171, 193, 201
 переход к случаю *b* 171, 173, 202
 правила отбора 179
 эффект Зеемана 223
 случай *b* 164, 169, 192, 202, 307, 347
 переход к случаю *d* 169—171
 правила отбора 179, 181, 192
 эффект Зеемана 223
 случай *c* 165, 205, 231, 233
 правила отбора 181, 205, 299
 случай *d* 167, 169, 205, 225
 случай *e* 167

Собственные функции:

- ангармонического осциллятора 72
- вращательные 54, 82, 95, 111, 175
- свойства симметрии 94
- с учетом ядерного спина 101
- гармонического осциллятора 59—60
- для неустойчивых (соответствующих отталкиванию) состояний 282, 302, 303
- жесткого ротатора 54
- колебательные 59, 82
- колеблющегося ротатора 82
- ортогональность 20
- отдельного электрона в молекуле 237
- смещение собственных функций при возмущениях 216, 219
- узлы и узловые поверхности 60, 237
- электронные 95, 110—111, 157, 160, 161, 175, 178

Соответствие молекулярных состояний:

- для случая H_2^+ 265
- для случая $He + He$ 168
- молекулярных орбиталей для малых и больших междуядерных расстояний 238, 239
- с состояниями объединенного атома 233
- с состояниями разъединенных атомов 227—233

Соотношение Морзе-Кларка между r_e и ω_e 344

Состояния:

- дублетные 159, 166, 168, 171
- ионные 77, 267, 274
- квартетные 172
- метастабильные 23, 354
- соответствующие отталкиванию 258, 284, 290

основные (нормальные):

- диссоциация на возбужденные атомом 315, 323
- константы 325, 329—343
- электронные конфигурации 249—255
- электронные 108—155
- классификация 156—162
- многообразие 227—231
- мультиплетная структура 156—178
- номенклатура 108, 157, 182
- определение:
 - из возмущений 214
 - из термов объединенного атома 233—234
 - из термов разъединенных атомов 227—233
- основные 109, 117
- таблица констант 329—343
- свойства симметрии собственных функций 160
- Δ -состояния:
 - определение 108, 157
 - свойства симметрии вращательных состояний 176, 177
- Λ -удвоение 169
- Δ^+ -, Δ^- -состояния 178
- Δ_g -, Δ_u -состояния 178
- $^1\Delta$ -, $^3\Delta$ -состояния, свойства симметрии 178
- $^3\Delta$ -состояние 159, 164

П-состояние:

- определение 108, 157
- предиссоциация 300, 301
- свойства симметрии вращательных состояний 177, 178

 Π^+ -, Π^- -состояния 162, 178 Π_g -, Π_u -состояния 161, 178 $^1\Pi$ -состояние 127, 168, 170—171, 200

в магнитном поле 222, 223

 Λ -удвоение 168, 169, 170, 188, 200, 217 $^2\Pi$ -состояние:

в магнитном поле 222, 223

вращательные уровни 171, 172, 174, 175

в случае Гунда a [$^2\Pi(a)$] 163, 164, 178, 194, 201в случае Гунда b [$^2\Pi(b)$] 178, 196, 201

спиновое удвоение 159, 171, 174, 196, 197

 Λ -удвоение 168, 169, 171, 197, 201, 202 $^3\Pi$ -состояние:

вращательные уровни 165, 171

 Λ -удвоение 160, 168, 169, 203 $^4\Pi$ -состояние 160 Σ -состояния 108, 157, 159, 165, 228

вращательная симметрия собственной функции 158, 160

свойства симметрии вращательных состояний 175, 176, 299

 Σ^+ -, Σ^- -состояния 160—161, 175, 191, 228, 233, 244—245

правило отбора 179—180, 206

 Σ_g^- -, Σ_u -состояния 161, 175, 179 Σ^+ -, Σ^{*-} -состояния 182 $^1\Sigma$ -состояние 126, 169, 175, 176, 182

в магнитном поле 222

 $^2\Sigma$ -состояние 166, 175, 184

в магнитном поле 223, 225

вращательные уровни 166, 167, 175

 $^3\Sigma$ -состояние 166, 175 0^+ -, 0^- -состояния 160, 231, 233

правила отбора 181

 0_g^- -, 0_u^- -, 1_g^- -, 1_u^- -состояния 233

Спектр:

- в испускании, сплошной 287—291, 314
- непрерывное верхнее и нижнее состояния 290
- непрерывное нижнее состояние 289
- в поглощении 32, 42, 115
- аномальной интенсивности 296
- соответствующий диссоциации 278—287
- длинноволновая граница 280, 283, 317
- зависимость от давления 283—284
- зависимость от температуры 283, 284
- непрерывное верхнее и нижнее состояния 283
- непрерывное верхнее состояние 116, 279
- непрерывное нижнее состояние 283
- распределение интенсивности 280, 286
- соответствующий ионизации 278
- сплошной 31, 116, 144, 146, 278—287, 313, 356
- диффузный 291—312, 357
- инфракрасный:
 - вращательный 55, 62, 79, 81
 - в магнитном поле 225

- гармонического (ангармонического) осциллятора 61—62, 71, 72, 73
 жесткого (нежесткого) ротатора 55, 62, 79
 классический 55, 61, 70
 колебательный 62, 72
 колеблющегося ротатора и симметричного волчка 82, 83, 84, 88
 общая теоретическая интерпретация 51—107
 эмпирический 42, 43, 44, 46
 квадрупольный вращательно-колебательный 62, 95—96, 207—208, 288, 362
 комбинационного рассеяния 47—50
 ангармонического осциллятора 73
 вращательный 67, 68, 79, 83
 для одинаковых ядер 98
 гармонического осциллятора 63—65, 69
 жесткого ротатора 63, 69
 колебательный 66, 67
 колеблющегося ротатора 85
 симметричного волчка 89
 многолинейчатый 40
 рекомбинации 287, 314
 солнечных пятен 363
 солнца 207, 363
 сплошной атомный 18
 электронный полосатый 108—155, 178—226
 вращательная структура 125—144, 178—221
 интенсивность 144—155
 колебательная структура 111—125
 Спин и статистика ядерная 29, 98, 99, 101, 184, 345
 протон 99, 102, 184, 258, 346
 ядро $\text{Br}^{79,81}$ 346
 ядро C^{12} 346
 ядро D^2 100, 102, 184
 ядро F^{19} 346
 ядро H^1 99, 102, 184, 257, 346
 ядро J^{27} 346
 ядро K^{39} 346
 ядро Li^7 346
 ядро N^{14} 100, 102, 154, 346
 ядро N^{15} 125, 346
 ядро Na^{23} 346
 ядро O^{16} 346
 ядро P^{31} 346
 ядро S^{32} 346
 ядро Se^{80} 346
 Спин электронный 23, 237
 результирующий, для молекулы 27, 158, 230, 243
 Спиновое расщепление, дублетное:
 в состояниях $^2\Pi$ 164, 173, 174, 194, 197, 201—202
 в состояниях $^2\Sigma$ 166, 187, 196, 197
 Среднее время жизни 23, 66
 Сродство электронное 274
 Статистика:
 Бозе-Эйнштейна 101, 184, 346
 Максвелла-Больцмана 101
 Ферми-Дирака 101, 184, 257, 346
 Статистический вес 92, 99
 Стоксовы линии в спектрах комбинационного рассеяния 65, 68, 69
 Столкновения:
 возбуждение путем столкновения 348
 испускание в состоянии столкновения 291
 нецентральные 285, 291, 309
 поглощение в состоянии столкновения 284
 центральные 284, 291, 314
 Структура:
 вращательная, электронных полос 125—144, 178—221
 анализ ветвей 142
 графическое изображение 127, 183, 185, 188, 192, 193—196, 200, 201, 203
 изотопический эффект 144
 комбинационные соотношения 131—139, 186, 189, 197
 наблюдаемая на опыте 36—42
 образование кантов и отщепление 127—130
 обрыв 41—42, 291, 296, 305, 318
 определение:
 вращательных констант 131—139, 186—187, 190, 197, 204
 нулевых линий 139
 порядкового номера линий 140
 распределение интенсивности 151—155, 181, 192, 196, 204
 расширение линий в результате преддиссоциации 295
 грубая, полосатых спектров в видимой и ультрафиолетовой областях 31—36, 111—125
 колебательная, электронных переходов 111—125, 144—151
 анализ 121, 123
 в спектре испускания 117
 в спектре поглощения 115—116
 графическое изображение, примеры 112, 113, 117, 118
 изотопический эффект 121
 обрыв 41, 296, 318
 общие формулы 111
 распределение интенсивности 41, 144—151
 тонкая:
 инфракрасных полос 44, 82, 83
 комбинационных полос 50, 86
 нумерация линий в ветвях 140—142
 электронных полос 11, 36—42, 156—162, 227—277 (см. также Структура вращательная, электронных полос)
 Сумма по состояниям 91, 92, 350
 Схема кантов 35, 112—113, 121, 129 (см. также Таблица Деландра)
 Таблица Деландра 34, 112—115, 121, 129
 Температура:
 зависимость распределения интенсивности от температуры:
 в полосах 41, 153
 в сплошном спектре поглощения 283
 „колебательная“, „вращательная“, „эффективная“ 151
 определение из измерения интенсивностей в полосах 151, 349, 361, 365
 Теория Бора 15—18
 Теплоемкость 350—351
 Теплосодержание газа 91, 350
 Термодинамические величины, определение из полосатых спектров 350

- Термы 17 (см. также Уровни энергии)
 атомные, четные и нечетные 28, 228, 232
 вращательные 55, 78, 81, 109—110, 125
 колебательные 59, 71, 110
 нормальные 160, 197, 245
 обращенные 160, 197, 246
 символика:
 в случае атома 27
 в случае молекулы 157, 158, 159
 триплетные 28, 159, 166, 171, 172
- Точка возврата:
 в серии полос 119, 120
 движения при (центральных) столкнове-
 ниях 284, 287
 классического колебательного движения
 59, 146, 149, 221
- Углерод:
 состояние 5S 261
 теплота сублимации 338
- Углеродная группа, валентность элементов
 261
- Уравнение Шредингера 19, 52, 58, 161, 210, 240
- Уровни энергии:
 вращательные 53, 63, 78—81, 325, 329
 в случае Гунда *a* 163, 173, 194
 в случае Гунда *b* 165—166, 184—185,
 193, 197
 в случае Гунда *d* 166
 лежащие над границей диссоциации 305
 определение из $\Delta_g F$ 132
 отрицательные и положительные 94, 175
 правило отбора 96, 178, 183, 188, 193,
 206
 для возмущений и преддиссоциа-
 ции 212, 213, 214, 299
 симметричные и антисимметричные
 96—104, 175—176
 правило отбора 96, 102, 179, 207
 для возмущений и преддиссоциации
 213, 214, 299
 гармонического и ангармонического осцил-
 ляторов 57, 58, 71
 диффузные 292
 жесткого и нежесткого ротаторов 52—53,
 78—79
 изотопных молекул 104
 колебательные 57, 63, 71, 81—82, 110, 111
 325, 329
 метастабильность 354
 колеблющегося ротатора 80—82
 симметричного волчка 87, 88
- Условие частот Бора 16, 21, 111
- Флуоресценция 319, 320
- Формула:
 Деландра 36
 Ридберга 17, 32
- Фотодиссоциация 279, 355, 365
- Фотохимические реакции:
 зависимость от давления 356
 первичные процессы фотохимических ре-
 акций 355
- Фотохимическое разложение как результат
 преддиссоциации 296, 357
- Функция:
 волновая, Ψ 19
- Морзе 77, 325
 распределения 91, 92, 350
- Хемилюминесценция 319, 352, 361
- Цепная реакция 353
- Частота:
 вращательная 52, 53, 56, 63, 86, 329
 колебательная 57, 61, 63, 70—71, 74—75
- Ширина уровня 293
- Юпитер 361
- Электронная конфигурация 28, 227, 242
 гидридов 248
 молекулы с одинаковыми или приближи-
 тельно одинаковыми атомами 251
 определение типа термина 243—247
 определение устойчивости 263—272
- Электронное движение в молекуле 86—87,
 108, 156, 234
 связь с вращением 162—178
- Электроны:
 неактивные в химической связи 267
 „нечетные“ 236, 247
 неэквивалентные 243, 245
 связывающие и разрыхляющие 263—272
 эквивалентные 242
 термы 244
- Энергия:
 активации 354
 внутренняя, газа 350
 вращательная 52
 диссоциации 75, 227, 278, 314—324
 нулевая 18, 75, 109
 нулевая, колебания 58, 71, 121, 258
 изменение в химической реакции 357
 полная 108
 потенциальная:
 гармонического осциллятора 57
 двух однократно заряженных ионов 273
 молекулы 108—109
 свободная 351, 357
 связи в многоатомных молекулах 359
 электронная, молекулы 108, 156, 234
- Энтродия 351
- Эффект:
 Доплера в фотодиссоциации 281
 Зеемана 221—226
 в переходных случаях 225
 в случае Гунда *a* 222
 в случае Гунда *b* 223
 для возмущений 225
 изотопии 104—107, 121—125, 144
 применения:
 анализ колебательной структуры по-
 лос 123
 определение носителя системы по-
 лос 123
 определение отношения масс 107, 125, 144
 отклонения от элементарной теории 125
- Пашен-Бака 29, 224
 Тиндаля 64, 89
 туннельный 309, 348
 Фарадея 225
 Штарка 156, 221, 233

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a , символ „антисимметричный“ 96, 199
 $a(a'', a')$, константа в эмпирической формуле для системы полос 32, 33, 43, 112
 a, A , символы для обозначения различных электронных состояний молекулы 182
 A , возмущения 213, 216, 218
 A , константа для симметричного волчка 87
 A , константа спиновой связи 159, 173, 225
 $b(b', b'')$ константа в эмпирической формуле для системы полос 32, 33, 35, 43, 112
 b, B , символы для обозначения различных электронных состояний молекулы 182
 B , возмущения 213, 216, 218
 B , константа вращения 55, 62, 68, 78, 80, 130
 определение 84, 131—139, 186, 190, 195—197, 199, 204
 B_e , константа вращения для состояния, соответствующего полному отсутствию колебаний 80, 81, 85, 134, 325, 329
 B_e^i , константа вращения изотопной молекулы 106
 B_0 , константа вращения для самого низкого колебательного уровня 81, 329
 B_v , константа вращения для колебательного уровня v 80, 110, 134, 155, 163, 190
 B_v , кривые 130
 B_v (истинное значение) 169, 173
 B_v приближенное значение B_v 135
 $B_v^i(B_v^e, B_v^d)$, эффективные значения B_v 169, 190, 199
 $B_{эф}$, эффективные значения B для различных мультиплетных компонент 173
 c , скорость света 12
 C , уровни в случае Λ -удвоения 168, 178
 C_v , молярная теплоемкость 350
 d -, электрон в атоме 24, 28
 d -, уровни в случае Λ -удвоения 168, 178
 $3d\sigma$ -, $3d\pi$ -, $3d\delta$ -, электроны (орбитали) 237, 242
 $4d\pi$ -, электроны (орбитали) 235
 D , терм 27
 D_0 , энергия диссоциации 76, 314—324
 D_e , энергия диссоциации, отнесенная к минимуму потенциальной кривой 75, 314
 D, D_e, D_0, D_v , вращательные константы 78, 81, 85, 130, 135, 139, 306
 определение из $\Delta_2 F(J)$ 135, 197, 204
 D^i , вращательная константа D изотопной молекулы 107
 $D_v^i(D_v^e, D_v^d)$, эффективное значение D 168, 199
 e , элементарный электрический заряд 12
 eV , электронвольт 13
 $E_{вр}$, вращательная энергия 53, 109
 $E_{кол}$, колебательная энергия 58, 71, 109
 E_e , электронная энергия 109
 f , константа в выражении для потенциальной энергии ангармонического осциллятора 70, 75
 f -, электрон в атоме 24, 28
 F , квантовое число 30
 F , свободная энергия 351, 357
 F , терм 27
 F , полный момент количества движения атома с учетом ядерного спина 30
 $F, F(J)$, вращательный терм, с $F_v(J)$
 $F(J)$, вращательный терм для жесткого и нежесткого ротаторов 55, 78
 $F(J), F_1(J), F_2(J)$, вращательные термы для случая Гунда a 163, 173, 194

- $F_1(J)[F_c(J), F_d(J)]$ 168, 174
 $F_c(J)$, вращательный терм в данном колебательном состоянии 81, 87, 110, 126
 $F_1(K), F_2(K)$, вращательные термы в случае Гунда *b* 165, 185, 193, 197
 $F(R)$, вращательный терм в случае Гунда *d* 167
 g , индекс четности 161, 236, 237
 g , константа в выражении для потенциальной энергии ангармонического осциллятора 70, 81
 g_n , статистический вес 350
 $G, G(v)$, колебательный терм 56, 71, 110
 $G_0(v)$, колебательный терм, относящийся к самому низкому уровню 72
 h , постоянная Планка 12
 I , квантовое число ядерного спина 30, 99, 154, 346
 I , момент инерции 52, 55
 I , ядерный спин 30, 98—99
 I_A, I_B , момент инерции симметричного волчка 87
 I_e , момент инерции в состоянии, соответствующем полному отсутствию колебаний 80, 82, 134, 235
 I_0 , момент инерции при $v = 0$ 135
 J , квантовое число момента количества движения всего атома, правило отбора 29
 J , квантовое число полного момента количества движения (вращательное квантовое число) молекулы 52, 55, 79, 87, 126, 163
 наименьшее значение J 88, 163
 правило отбора для J :
 в электронных переходах 126, 178, 183, 187, 193, 207
 для инфракрасных спектров 55, 79, 83, 88, 95, 96
 в возмущениях и преддиссоциации 213, 299, 311
 в эффекте комбинационного рассеяния 67, 69, 89
 J , сокращенное обозначение J'' , значение J в нижнем состоянии 56, 83
 J , полный момент количества движения атома 27
 J , полный момент количества движения молекулы 53, 89, 162—167, 222
 в области сплошного спектра 299
 J , результирующий L и S в молекуле (случай *c*) 165
 k_a силовая константа 57, 63, 104
 k_e , силовая константа для бесконечно малых амплитуд 74, 114, 344
 K , квантовое число полного момента количества движения за вычетом спина 164—165, 170, 171—172, 196, 203, 307
 K , оболочка 24, 248
 K , уровни в двухатомных молекулах 247
 K , полный момент количества движения за вычетом спина 164, 170
 l , азимутальное квантовое число в атоме 15, 21, 23, 242
 l , азимутальное квантовое число в молекуле 235, 241
 l , валентность 263
 l , орбитальный момент количества движения в атоме 21, 28
 l , орбитальный момент количества движения в молекуле 235
 прецессия l вокруг междиядерной оси 235
 L , квантовое число результирующего атомного орбитального момента 27
 правило отбора 29
 L , квантовое число результирующего молекулярного орбитального момента 156
 L , оболочка 24, 250
 L_1 , теплота сублимации углерода 358
 L , результирующий атомный орбитальный момент 27
 L , результирующий молекулярный орбитальный момент 156
 прецессия L вокруг междиядерной оси 156, 157, 166
 m , масса электрона 12
 m , порядковый номер 36, 44, 84, 127, 130
 m_i , компонента i в направлении поля 23, 235, 242
 m_s , компонента s в направлении поля 24, 242
 M , оболочка 24, 250
 M, M_J , квантовое число компоненты J в направлении поля 29, 54, 180, 221, 231
 правило отбора 29, 222, 225
 M_K , квантовое число компоненты K в направлении поля 224
 M_L , квантовое число компоненты L в направлении поля 29, 156, 228
 правило отбора 29
 M_S , квантовое число компоненты S в направлении поля 29, 158, 224
 правило отбора 29, 180, 224, 225

- M_T , квантовое число компоненты T в направлении поля 99
 n , главное квантовое число:
 в атоме 15, 24
 в молекуле 235, 239
 N_n , число молекул в состоянии n 350
 N , момент количества движения ядер в молекуле 87, 163
 O , ветвь 68, 86, 89, 196, 208
 p -, электрон 24
 $2p\pi$ -, $3p\pi$ -, $2p\sigma$ -, $3p\sigma$ -, электроны 237—243, 266—267
 P , дипольный момент 22, 62, 147
 $P(J)$, ветвь P 36, 39, 44, 68, 83, 127, 140
 P , терм 27
 P_1 , P_2 , ветви 186, 192
 P_{12} , P_{21} , ветви 192
 OP_{12} , SP_{12} , ветви 195
 QP_{12} , ветвь 192
 P , индуцированный дипольный момент 64, 66
 P , полный момент количества движения симметричного волчка, классический 86
 q , константа Δ -удвоения 169, 190
 $Q(J)$, ветвь Q 40, 68, 86, 89, 126, 128, 140
 Q_1 , Q_2 , ветви 192, 201
 Q_{12} , Q_{21} , ветви 196
 PQ_{12} , PQ_{21} , ветви 184, 186, 192, 196, 201, 207
 Q , сумма по состояниям 350
 r , междуядерное расстояние 52, 62, 70
 r_c , равновесное междуядерное расстояние для вращающейся молекулы 306
 r_e , равновесное междуядерное расстояние 80, 134, 137, 325, 329—344
 r_0 , эффективное междуядерное расстояние в самом низком колебательном состоянии 81, 135, 329
 $R(J)$, ветвь R 36, 44, 68, 83, 126, 139
 R_1 , R_2 , ветви 185, 186, 192, 201
 R_{12} , R_{21} , ветви 195
 QR_{12} , ветвь 192, 196, 201
 SR_{12} , ветвь 193, 195, 196, 201
 R , квантовое число момента количества движения ядерного вращения 167, 170
 R , момент количества движения ядерного вращения (случай d) 166, 171
 R , момент перехода 22, 147—148
 s , квантовое число спина электрона 23, 237
 s , символ „симметричный“ 96, 199
 s -, электрон 24
 $1s\sigma$ -, $2s\sigma$ -, $3s\sigma$ -, электроны 236, 237, 238, 242—243, 264
 s , спин электрона 23, 243
 S , ветвь 68, 86, 89, 196, 208
 S , квантовое число результирующего спина 27, 158, 243
 определение из термов разделенных атомов 230
 правило отбора 29, 179, 206
 для возмущений и предиссоциации 213, 299, 311
 связь с валентностью 260
 S , терм 27
 S , энтропия 351
 S , результирующий спин 27, 158, 230, 243
 прецессия S вокруг междуядерной оси 158, 163
 T , квантовое число полного ядерного спина молекулы 99
 T , терм 109
 T_e , электронный терм 109
 T , полный ядерный спин молекулы 99
 u , индекс четности 179, 237
 u , сокращенное обозначение для $v + \frac{1}{2}$ 112
 U , потенциальная энергия молекулы 77
 $U_0(r)$, потенциальная энергия в отсутствие вращения 306, 307
 $U_J(r)$, эффективная потенциальная энергия вращающейся молекулы 307
 v , колебательное квантовое число 43, 58, 60, 71, 111
 v_D , колебательное квантовое число последнего дискретного колебательного уровня 76

- σ -орбиталь 255
 σ', σ'' , серия 32, 33, 113, 120
 V , потенциальная энергия 19, 57
 w -орбиталь 255
 w , угловая скорость 52
 W , функция возмущения в волновом уравнении 211
 W_{ni} , матричный элемент функции возмущения 211, 213, 216, 218
 xz -орбиталь 255
 X , символ для нормального состояния 182
 ys , орбиталь 255
 $Y(=A/B_v)$ 173, 225
 zs , орбиталь 255
 α поляризуемость 64, 66, 96
 α_e , вращательная константа 80, 81, 85, 130, 134, 155, 325, 329
 α_e^i , вращательная константа изотопной молекулы 107
 β , постоянная функция Морзе 77
 β_e , константа вращения 81, 136
 γ , вероятность перехода без излучения (вероятность разложения) 292, 295, 299, 301, 305
 γ , константа спиновой связи для состояний $^2\Sigma$ 165, 186, 197
 δ , дельта-функция 282
 $\tilde{d}$, электрон (орбиталь, оболочка) 235, 239, 242
 $\Delta, ^+\Delta^-,$ состояния 178
 $\Delta_g, \Delta_u,$ состояния 178
 $^1\Delta, ^2\Delta,$ состояния 178
 $^3\Delta,$ состояние 159, 164
 $\Delta - \Delta,$ переходы 204
 $\Delta - \Pi,$ переходы 204
 $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g,$ переход 208
 $\Delta_1 F(J),$ комбинационная разность 137, 142, 189
 $\Delta_2 F(J),$ комбинационная разность 131—134, 141, 190, 204
 $\Delta_n F,$ кривые 133, 136
 $\Delta_2 F_c(J), \Delta_2 F_d(J)$ 190
 $\Delta_2 F(K)$ для $^2\Sigma - ^2\Sigma$ 187
 $\Delta G,$ кривые 77, 120, 130, 316, 317
 $\Delta G_{1/2},$ первый колебательный квант 73, 113, 329
 $\Delta G_v + \frac{1}{2},$ расстояние между последовательными колебательными уровнями (колебательные кванты) 74, 112
 $\Delta_2 G,$ вторая разность колебательных термов 73
 $\Delta v_n,$ нормальное зееманово расщепление 223, 225
 $z,$ комбинационный дефект 189
 $\chi,$ парамагнитная восприимчивость 347
 $\lambda,$ квантовое число орбитального момента количества движения электрона вокруг междуядерной оси 234, 243
 $\lambda,$ орбитальный момент количества движения электрона вокруг междуядерной оси 234, 243
 $\Lambda,$ квантовое число результирующего электронного (орбитального) момента количества движения относительно междуядерной оси 87, 157, 228, 243
 $\Lambda,$ результирующий орбитальный момент количества движения электронов относительно междуядерной оси 87, 157, 158, 243
 $\mu,$ приведенная масса 52, 58
 $\mu,$ средняя величина магнитного момента 347
 $\mu_A,$ приведенная масса в единицах атомного веса 60, 74, 135
 $\mu_H,$ средняя величина компоненты μ в направлении поля 222
 $\mu,$ средняя величина компоненты μ в направлении J 222
 $\mu_\Delta, \mu_S,$ магнитный момент Δ или S 223
 $\mu_0,$ магнетон Бора 222, 347
 $\mu,$ магнитный момент молекулы 222
 $\nu_0,$ нулевая линия полосы 36, 83, 125, 139
 $\nu_{00},$ волновое число нулевой полосы системы полос 33, 112
 $\nu_{el},$ волновое число чистого электронного перехода (возникновение системы полос) 111
 $\nu_{el},$ 122, 125
 $\nu_{\text{кол}},$ колебательная частота 57, 61, 63, 70, 74, 104, 105
 $\nu_{\text{вр}},$ вращательная частота 52, 53, 56

- ν_r , вращательная частота электронного перехода 111, 125
 ν_v , колебательная часть электронного перехода 111, 125
 π , электрон (орбиталь, оболочка) 235, 239, 242
 π_g^- , π_u^- , электроны 237, 266
 π^2 -, π^3 -, π^4 -, образование молекулярных состояний 245, 246
 $\pi 3d$ -, электрон 235
 π^6 , образование молекулярных состояний 245
 π_g^{2p-} , π_u^{2p-} , электроны 237, 268, 269
 $\pi 2p_A$ -, $\pi 2p_B$ -, электроны 237, 242
 $\pi\pi$, образование молекулярных состояний 244, 245
 Π , состояния 108, 157
 Π^+ , Π^- , состояния 162, 178
 Π_g , Π_u , состояния 161, 178
 $\rho = \sqrt{\mu/\mu^i}$ 105, 122
 ρ , тип удвоения 165
 σ -, электрон (орбитали, оболочки) 235, 237, 242
 σ^2 , образование молекулярных состояний 243
 $\sigma\pi$, образование молекулярных состояний 243
 σ_g^- , σ_u^- , электроны 237, 239, 243, 247, 265
 $\sigma 2p$ -, $\sigma_g 2p$ -, $\sigma_u 2p$ -, электроны (орбитали) 241, 266, 268
 $\sigma 1s$ -, $\sigma 1s_A$ -, $\sigma 1s_B$ -, электроны (орбитали) 235—236, 238, 242
 $(\sigma + \sigma_g)$, $(\sigma - \sigma_u)$, орбитали 241
 Σ , квантовое число компоненты S вдоль междядерной оси 158, 205
 Σ , состояния (термы) 108, 157, 159, 165, 228
 Σ^+ , Σ^- , состояния 160—161, 175, 191, 228, 233, 244—245
 $\Sigma_g \Sigma_u$, состояния 161, 175, 179
 $\Sigma^2 \Sigma^{**}$, состояния 182
 Σ , компонента S вдоль междядерной оси 158
 τ_e , средняя продолжительность жизни до разложения без излучения 292, 295
 φ -, электрон 235
 Φ , состояния 157
 $\Phi_i(J)$, поправка на взаимодействие вращения и электронного движения 163
 ψ , амплитуда волновой функции 19
 $\psi_{эл}$, электронная собственная функция 95, 111
 ψ_r ($\psi_{вр}$), вращательная собственная функция 54, 82, 95, 111
 ψ_v ($\psi_{кзд}$), колебательная собственная функция 59, 60, 82, 95, 111
 ψ^+ , ψ^- , 161, 162
 Ψ , волновая функция 19
 ω , колебательная частота 59, 63, 79
 ω_e , колебательная константа 71, 73, 81, 111, 325
 ω_0 , колебательная константа 72, 112
 $\omega_e x_e$, колебательная константа 71, 73, 80, 111, 130, 325, 329—344
 $\omega_0 x_0$, колебательная константа 72, 112
 $\omega_e y_e$, колебательная константа 71, 111
 $\omega_0 y_0$, колебательная константа 72, 112
 Ω , квантовое число полного момента количества движения электронов относительно междядерной оси 158, 231, 233
 Ω , полный момент количества движения электронов относительно междядерной оси 158, 163, 165, 171, 222, 231

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Одним из выдающихся успехов физики XX века явилось принципиальное решение проблемы электронной оболочки атома и молекулы. В случае двухатомных молекул, как и в случае атомов, эта проблема не только решена принципиально, но и разработана почти во всех ее деталях. Тем самым разнообразные свойства молекулы, ее электрические, магнитные, оптические и химические свойства, получили адекватное истолкование на основе известной структуры ее электронной оболочки. На пути дальнейшего более глубокого изучения молекулы стоят лишь трудности математического порядка, не являющиеся принципиально неразрешимыми. Преодоление этих трудностей должно идти рука об руку с разработкой и усовершенствованием экспериментальной методики, с накоплением фактического материала, далеко еще не достаточного. Так, энергетические уровни отдельных молекул экспериментально определены не все, и здесь предстоит еще значительная работа. Вращательная структура молекулярных спектров также изучена недостаточно подробно. Особенно это касается различного рода возмущений вращательной структуры, связанных с взаимодействием различных квантовых состояний молекулы и проявляющихся как в нарушениях закономерного распределения линий, так и в уширении последних, в частности при диссоциации.

В результате недостаточной изученности детальной структуры молекулярных спектров такая теоретически и практически важная величина, как теплота диссоциации молекулы, точное значение которой может быть получено только из спектроскопических данных, определена с необходимой точностью лишь в случае очень небольшого числа молекул. Ярким примером все еще неудовлетворительного состояния вопроса об экспериментальном определении теплот диссоциации двухатомных молекул является современное положение вопроса о теплоте диссоциации молекулы CO , играющей исключительно важную роль в термохимии углеродистых соединений. Исходя из одних и тех же экспериментальных данных и только по разному их интерпретируя, Герцберг и Гейдон дают для теплоты диссоциации окиси углерода, соответственно, 211 и 256 ккал на моль. Эта различная интерпретация в основном связана с вопросом о так называемом правиле непересечения уровней одинакового класса. То обстоятельство, что это правило экспериментально недостаточно обосновано, а экспериментальные данные, касающиеся тон-

кой структуры спектров, в частности спектра СО, недостаточно полны, и приводит к возможности различной интерпретации этих данных и, следовательно, к различным значениям теплоты диссоциации.

Далее, за исключением единичных случаев абсолютные значения вероятностей квантовых переходов в молекулах также до сих пор остаются неизвестными, между тем для количественного молекулярного спектрального анализа эти величины имеют исключительно большое значение. Очень мало изучено также влияние внешних факторов на различные свойства молекул. Сюда прежде всего относится влияние внешних и в особенности молекулярных полей, равно как и влияние соударений, на энергетические уровни и вероятности квантовых переходов в молекуле. Процессы обмена энергии, происходящие при соударениях молекул, в частности тушение молекулярной флюоресценции, изучены лишь на весьма ограниченном числе единичных случаев.

Из всего этого следует, что молекула, в частности двухатомная молекула, представляет собой неограниченное поле для исследований, особенно существенных с практической точки зрения. В этих исследованиях первое место принадлежит спектроскопии, сыгравшей столь исключительную роль в познании молекулы и приведшей к тому высокому современному уровню, на котором находится вопрос о строении молекулы.

Предлагаемый советскому читателю перевод книги Герцберга „Молекулярные спектры и структура молекул. I. Двухатомные молекулы“ дает исчерпывающее представление об уровне и глубине современных познаний двухатомной молекулы с точки зрения ее энергетики и спектроскопии. Особенный отпечаток, выгодно отличающий книгу Герцберга от большинства зарубежных книг, посвященных тем же вопросам физики молекулы и написанных физиками-теоретиками, налагает на нее то обстоятельство, что ее автор является хорошим экспериментатором (в экспериментальных работах Герцберга разрешен ряд важных и принципиальных вопросов теории молекулы), в то же время в совершенстве владеющим теорией.

Эта книга является полезным руководством при обработке экспериментальных данных и расшифровке молекулярных спектров. Большое количество примеров, диаграмм и схем позволяет легко ориентироваться в различных вопросах, касающихся тех или иных особенностей структуры спектров, которые в книге рассмотрены с точки зрения экспериментатора, спектроскописта-практика.

Вместе с тем книга Герцберга дает наглядное представление о всех возможностях спектроскопического метода как в области собственно молекулярной спектроскопии и строения молекул, так и в тех областях науки, в которых спектроскопия является мощным орудием исследования, о чем свидетельствуют разнообразные приложения молекулярной спектроскопии в области физики, химии и астрономии, кратко очерченные в конце последней главы книги. Сюда относятся вопросы о моменте атомного ядра, о молекулярном магнетизме, о спектроскопическом опре-

делении температуры и термодинамических величин, о спектроаналитическом определении свободных радикалов и установлении механизма сложных химических реакций, о первичном фотохимическом акте и энергиях внутримолекулярных связей, о составе земной атмосферы и других планет, о составе и состоянии вещества в кометах. Одного этого перечня достаточно, чтобы оценить всю мощь современного спектроскопического метода, в орбиту которого вовлекаются все новые и новые области науки. Для представителей этих областей книга Герцберга может представлять определенный интерес при изучении интересующих их проблем с помощью спектроскопического метода исследования. Имея в виду прежде всего запросы физика-экспериментатора, Герцберг не останавливается на подробных теоретических выводах тех закономерностей и положений, которыми определяются отдельные детали структуры молекулярного спектра. Читатель, интересующийся этими выводами, найдет их в соответствующих руководствах и монографиях, приведенных в библиографии.

Книга Герцберга вышла в 1939 г. почти одновременно в Германии и в Америке. Настоящий перевод сделан с американского издания, несколько исправленного и дополненного самим автором по сравнению с немецким изданием. За десять лет, истекших с момента написания книги, спектроскопия двухатомной молекулы в основном развивалась в направлении накопления фактического материала по структуре спектров и молекулярным константам отдельных молекул. Этот новый материал целиком укладывается в рамки изложенных в книге Герцберга теоретических представлений и является лишь иллюстрацией последних. Насколько мы можем судить по научной литературе, за эти десять лет спектроскопия двухатомной молекулы не обогатилась такими открытиями, которые указывали бы на необходимость внесения принципиальных изменений в наши представления в области спектроскопии и строения двухатомной молекулы. Поэтому, подготавливая русское издание книги Герцберга, мы ограничились только дополнением основной таблицы молекулярных констант (табл. 36) на основе работ, опубликованных до конца 1948 г. в различных журналах, а также дополнением библиографического перечня работ, включив в него и те работы советских ученых, которые, по видимому, остались неизвестными автору книги.

Как и в других областях, в области молекулярной спектроскопии и строения двухатомных молекул советские ученые внесли немалый вклад в науку. Выдающиеся открытия комбинационного рассеяния света Ландсбергом и Мандельштамом являются примером высокого теоретического и экспериментального уровня советской науки. Советская школа физиков главное свое внимание уделяла и уделяет области прикладной спектроскопии, имеющей весьма актуальное значение [в области собственно спектроскопии советские ученые разрабатывали вопросы спектра в вакуумной области, тонкой структуры спектров, возмущений (Чулановский, Степанов); вопросы спектров поглощения и колебательной

структуры спектров, преддиссоциации, эффекта изотопии (Кондратьев)].

В области прикладной спектроскопии, особенно в области ее химических приложений, советские ученые всегда играли ведущую роль. Здесь прежде всего нужно отметить работы в области фотохимии и энергетики молекул. В частности, советские ученые впервые дали экспериментальное доказательство возможности фотодиссоциации двухатомных молекул в один элементарный акт (Теренин, Кондратьев). Также одними из первых советские ученые экспериментально доказали возможность расщепления молекулы электронным ударом (Кондратьев, Лейпунский). Советским ученым принадлежит определение спектроскопическим путем теплот диссоциации отдельных классов двухатомных молекул (Теренин, Бутков, Кондратьев). Большое число работ советских авторов было посвящено изучению на основе спектроскопического метода элементарных процессов рекомбинации атомов и возбуждения молекул, а также явления обмена энергии и химической активизации при соударениях молекул (Теренин, Прилежаева, Кондратьев, Лейпунский). Наконец, ведущие исследования в области применения спектроскопического метода к изучению механизма сложных химических реакций и химии промежуточных веществ и свободных радикалов также принадлежат советским ученым (Кондратьев).

Из этого далеко не полного перечня работ советских ученых в области спектроскопии двухатомных молекул и ее применений явствует, насколько широк круг проблем, разрабатываемых советской наукой в области спектроскопии.

Член-корр. АН СССР *В. Н. Кондратьев.*

Настоящий том является первым из двух томов, дающих подробное рассмотрение молекулярных спектров и тех выводов, которые можно сделать относительно структуры молекул на основании изучения этих спектров. В первом томе рассматриваются двухатомные молекулы, во втором томе — многоатомные.

Я попытался дать изложение, доступное и полезное как для тех читателей, которые ранее не были знакомы с этой областью физики, так и для тех, которые ведут или намереваются вести исследования в этой области. Чтобы помочь начинающим читателям, я ввожу дополнительные параграфы (напечатанные петитом), не являющиеся необходимыми для понимания основного материала. Для читателей, ведущих исследования в этой области, даны многочисленные ссылки на оригинальные статьи.

Удовлетворительное описание молекулярных спектров и структуры молекул в настоящее время невозможно без изучения связанных с этим теоретических вопросов. Поэтому я включил в книгу очень обширный теоретический материал, не вдаваясь, однако, в особенно сложные математические детали. Этот теоретический материал иллюстрируется и поясняется большим числом диаграмм, графиков собственных функций и потенциальных кривых и диаграмм уровней энергии. С другой стороны, я привожу большое число тщательно отобранных спектрограмм полос и систем полос (некоторые из которых были сняты специально для этой цели), чтобы дать точное представление об опытных данных, на которых основаны выводы теории молекулярных спектров.

Хотя большая часть изложенного материала не является новой, однако те приемы, которые применяются при анализе полосатых спектров, изложены систематически, вероятно, впервые. То же можно сказать по поводу описанных в последней главе применений полосатых спектров в других областях физики, а также в химии и в астрофизике.

В табл. 36, в которой приведены молекулярные константы для нормальных состояний всех исследованных до сих пор двухатомных молекул, вошли все данные, полученные до июля 1939 г., причем эти данные были по возможности тщательно проверены и согласованы между собой. Как в этой таблице, так и в тексте были использованы новые значения основных атомных констант. Приведен очень подробный предметный указатель, включающий в себя также все символы, квантовые числа и пр.

ВВЕДЕНИЕ

Общие замечания. В течение последних двух десятилетий был достигнут значительный прогресс в исследовании и теоретической интерпретации молекулярных спектров. Изучение молекулярных спектров стало при этом одним из самых важных, если не самым важным средством исследования структуры молекул.

Из рассмотрения спектров можно непосредственно определить различные дискретные энергетические состояния молекул и на основе этого сделать точные и надежные выводы относительно движения электронов (электронной структуры), колебания и вращения ядер в молекуле. Изучение движения электронов ведет к более глубокому теоретическому пониманию химической валентности. Зная колебательные частоты, можно очень точно определить силы, действующие между атомами в молекуле, а также теплоту диссоциации молекул. Из вращательных частот мы можем получить точные сведения о геометрическом расположении ядер в молекуле, в частности, очень точные значения междядерных расстояний.

Приобретенные таким образом сведения о различных свойствах индивидуальных молекул позволяют нам понять многие физические и химические свойства различных газов и иногда даже предсказать эти свойства, например, удельную теплоту и магнитную восприимчивость. На основе этих сведений можно также вполне определенно теоретически предсказать условия химического равновесия и выяснить природу элементарных химических процессов.

Исследование спектров привело еще к одному важному результату — было доказано существование большого числа молекул, неизвестных ранее в химии или таких, свободное существование которых не считалось возможным. К таким молекулам относятся CN , OH , C_2 , He_2 , Na_2 , SR и многие другие. Была также исследована структура этих молекул.

Исследование спектров двухатомных молекул имеет также большое значение для физики атомных ядер, так как некоторые свойства ядер (спин и статистика) характерным образом влияют на эти спектры и могут быть определены из их рассмотрения. Кроме того, в некоторых случаях с помощью этих спектров можно обнаружить редкие изотопы.

Наконец, исследование молекулярных спектров с недавнего времени стало играть большую роль в астрофизике. С помощью спектров можно не только обнаружить присутствие определенного рода молекул в неподвижных звездах, планетах и кометах, но можно также сделать определенные выводы о физических условиях, имеющих место на этих небесных телах.

В этом томе мы будем иметь дело со спектрами двухатомных молекул и с теми выводами, которые можно сделать о структуре этих молекул на основании их спектров. Во втором томе мы рассмотрим многоатомные

молекулы. Так как тщательная обработка молекулярных спектров требует знакомства с атомными спектрами и структурой атома, то в первой главе дается краткий обзор основ теории атома.

Мы не будем здесь рассматривать экспериментальные методы получения и исследования спектров, а приведем лишь ссылки на Мейсснер [14], Бэли [3], Дженкинса и Уайта [7], Гейгера-Шеля [1а], Вин-Хармса [2а], Эйкен-Вольфа [6в] и Кайзера-Конена [4].

В 1930 г. была установлена международная номенклатура различных величин, связанных с молекулой, — энергетических уровней, квантовых чисел и т. д. Этой международной номенклатурой мы и будем пользоваться в нашей книге.

Физические константы. В табл. 1 (см. Бэрдж [107 — 110]) приведены значения наиболее важных физических констант, с которыми мы будем иметь дело в дальнейшем. Значение постоянной Планка, полученное из наблюдения границы непрерывного рентгеновского спектра (Дю Монд и Больман [193]), $h = 6,610 \cdot 10^{-27}$, находится в плохом согласии со значением h , вычисленным из константы Ридберга и приведенным в таблице. Причина такого расхождения пока неизвестна. Согласно Бэрджу [110], мы отдаем предпочтение значению, вычисленному из константы Ридберга, не считая при этом, что вопрос о правильном значении этой величины уже решен ¹⁾.

Таблица 1

Физические константы

Заряд электрона	e	$4,8029 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.
Постоянная Планка	h	$6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.
Скорость света	c	$2,99776 \cdot 10^{10}$ см/сек.
Масса электрона (покояющаяся) . .	m	$9,111 \cdot 10^{-28}$ г
$1/18$ массы атома O^{16}	M_1	$1,6600 \cdot 10^{-24}$ г
Число молекул в моле: отнесенное к атоновской шка- ле атомных весов ($O^{16}=16$) . .	$N_A = \frac{1}{M_1}$	$6,0240 \cdot 10^{23}$
отнесенное к химической шка- ле атомных весов	$N_{хим}$	$6,0224 \cdot 10^{23}$
Постоянная Больцмана	k	$1,3807 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Единицы и переводные коэффициенты. Длины волн λ спектральных линий в инфракрасной области измеряются в μ ($1\mu = \frac{1}{1000}$ мм), а в видимой и ультрафиолетовой спектральных областях — в ангстремах ($1\text{Å} = 10^{-7}$ мм = 10^{-8} см). В теоретических рассуждениях гораздо более важную роль, чем длина волны, играет обратная ей величина, называемая волновым числом: $\nu = 1/\lambda_{vac}$ (измеряется в вакууме или приводится к ваку-

¹⁾ Мэлликен [496] недавно дал для e , h и N значения, слегка отличающиеся от тех, которые приведены в табл. 1. Отклонения лежат, однако, в пределах точности, данных Мэлликеном. Поэтому нет, повидимому, необходимости производить пересчет переводных коэффициентов и других численных величин, приведенных ниже; к тому же сам Мэлликен не объясняет вышеупомянутого расхождения.

уму). Волновые числа измеряются в см^{-1} . Частота света с волновым числом ν равна $\nu' = c\nu$.

Частота ν' и волновое число ν связаны с энергией E , согласно основному соотношению Планка, следующим образом: $E = h\nu' = h\nu c$, где h — постоянная Планка. Мы можем поэтому принять волновое число за меру энергии, как это очень часто делается в спектроскопии. Пользуясь табл. 1, мы находим, что см^{-1} соответствует $1,9863 \cdot 10^{-16}$ эрг/молек.

Если мы хотим отнести энергию не к одному атому или молекуле, а к одному молю, мы должны умножить эту величину на число молекул $N_{\text{хим}}$ в 1 моле. Поэтому 1 см^{-1} соответствует $\sim 11,962 \cdot 10^7$ эрг/моль (шкала химических атомных весов) или, при переходе к калориям, имеем 2,8581 кал/моль (при 15°C).

Кроме того, в атомной и молекулярной физике мерой энергии служит электрон-вольт (eV). Под $V \text{ eV}$ мы подразумеваем энергию, равную кинетической энергии электрона (или однократно заряженного иона), ускоренного при помощи потенциала, равного V вольтам. Эта энергия равна $\text{eV}/299,776$ эрг (коэффициент $1/299,776$ вводится при переходе к абсолютным единицам). В результате подстановки численного значения e получается, что 1 eV эквивалентен $1,6022 \cdot 10^{-12}$ эрг/молек., или $8066,0 \text{ см}^{-1}$, или 23053 кал/моль. Переводные коэффициенты для единиц энергии приведены в табл. 2 ¹⁾.

Таблица 2

Переводные коэффициенты для единиц энергии

Единица	см^{-1}	Эрг/молекула	Кал/моль (хим)	Электрон-вольт
1 см^{-1}	1	$1,9863 \cdot 10^{-16}$	2,8581	$1,2398 \cdot 10^{-4}$
1 эрг/молекула	$5,03 \cdot 10^{15}$	1	$1,4389 \cdot 10^{16}$	$6,2416 \cdot 10^{11}$
$1 \text{ кал/моль (хим.)}$	0,7988	$6,9498 \cdot 10^{-17}$	1	$4,3378 \cdot 10^{-5}$
1 eV	8066,0	$1,6022 \cdot 10^{-12}$	23053	1

¹⁾ Эта таблица заменяет аналогичную таблицу в книге автора „Атомные спектры и строение атома“ (М. 1948). В дальнейшем изложении мы будем ссылаться на эту книгу, пользуясь сокращенным обозначением А. А.; таблица была составлена на основе старых значений e , h и N .

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ¹⁾

1. ТЕОРИЯ БОРА

Устойчивые энергетические состояния. Нильс Бор первый предположил, что атом или молекула не может существовать в состояниях с произвольной энергией, а может находиться только в некоторых дискретных энергетических состояниях, называемых устойчивыми или стационарными состояниями. Согласно теории Бора, эти стационарные состояния получаются путем отбора (с помощью определенных квантовых условий) некоторых состояний из непрерывного ряда классически возможных состояний. Например, в случае одного электрона, движущегося в кулоновом поле атомного ядра, мы получим, в согласии с классической физикой, эллиптические орбиты со всеми возможными полуосями. По теории Бора, возможными оказываются только некоторые из этих орбит с вполне определенными значениями полуосей. Для возможных орбит большая полуось пропорциональна квадрату целого числа n , называемого главным квантовым числом. При данном значении n малая ось пропорциональна второму целому числу l , называемому азимутальным квантовым числом. Главное квантовое число может принимать любое целое значение больше нуля:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

Азимутальное квантовое число l при данном значении n может принимать только следующие значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (1.2)$$

Энергия E атома содержит произвольную аддитивную постоянную. Если эта постоянная выбрана так, что $E=0$, когда электрон совсем отделен от ядра и относительная кинетическая энергия также равна нулю, то для энергии возможных боровских эллиптических орбит в атоме водорода или в водородоподобных ионах получается следующее выражение (если пренебречь очень малой релятивистской поправкой):

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{R' Z^2}{n^2}. \quad (1.3)$$

В этом выражении Z — атомный номер (в случае водорода равный 1) и $\mu = mM/(m+M)$, где m — масса электрона и M — масса ядра. В этом случае энергия зависит только от главного квантового числа n и отрицательна для всех устойчивых состояний. Состояние с самой низкой энергией — это то состояние, для которого $n=1$. Оно соответствует самой внутренней орбите. Это состояние является основным (или нормальным) состоянием атома или иона. С увеличением n энергия растет и постепенно приближается к пределу $E=0$.

¹⁾ Более подробное рассмотрение структуры атома дано в А. А. См. также библиографию в конце книги [8—13].

тогда, когда энергия светового кванта в точности равна энергии, необходимой для перехода атома из состояния E_2 в состояние E_1 .

Из (1.5) следует, что волновое число испускаемого или поглощаемого света равно

$$\nu = \frac{E_1}{hc} - \frac{E_2}{hc}. \quad (1.6)$$

Если мы подставим в это выражение значения энергии (1.3) для атома водорода или для водородоподобных ионов (He^+ , Li^{++} , ...), то мы получим

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad n_1 > n_2, \quad (1.7)$$

где $R = R'/hc = 2\pi^2 m e^4 / ch^3$ — постоянная Ридберга, а n_2 и n_1 — главные квантовые числа, соответствующие двум данным состояниям. Весь спектр атома водорода ($Z=1$) и водородоподобных ионов можно представить с большой степенью точности с помощью простого уравнения (1.7). При $n_2=2$ и $Z=1$ получается формула хорошо известной серии Бальмера для атома водорода. Спектрограмма этой серии приведена на фиг. 6. С увеличением n линии этой серии быстро сближаются, стремясь к пределу $R/4$ для $n_1 \rightarrow \infty$. Другие серии, представленные уравнением (1.7), ведут себя аналогичным образом.

В более общем случае, пользуясь (1.4), мы получаем

$$\nu = RZ^2 \left[\frac{1}{(n_2 + a_2)^2} - \frac{1}{(n_1 + a_1)^2} \right], \quad (1.8)$$

где первый и второй члены зависят теперь как от n , так и от l , поэтому имеет место большее число переходов. Для определенных значений n_2 , a_2 и a_1 мы получаем серию линий, похожую на серию Бальмера, изображенную на фиг. 6. Такие серии иногда называют сериями Ридберга. На фиг. 1, на которой переходы обозначены наклонными прямыми, соединяющими данные уровни, серия Ридберга соответствует наклонным линиям, которые идут от уровней серии, имеющих определенное значение l , к некоторому определенному нижележащему уровню.

На фиг. 1 можно видеть, что переходы не могут иметь места между любыми двумя уровнями; наблюдаются только такие переходы, для которых квантовое число l меняется на единицу. Такое ограничение называется правилом отбора. В настоящем случае последнее пишется так:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (1.9)$$

Переходы, для которых l не меняется или меняется на 2, 3... и т. д., не происходят и называются запрещенными. В теории Бора это правило отбора можно вывести с помощью так называемого принципа соответствия.

Термы. Согласно (1.6), (1.7) и (1.8), волновое число ν спектральной линии можно представить как разность двух величин, называемых для краткости термами. Точнее говоря, термами называются положительные величины RZ^2/n^2 или $RZ^2/(n+a)^2$ и другие выражения того же типа, возможно также и более сложные. Таким образом, термы представляют собой величины отрицательной энергии, деленные на hc . Серия термов типа $RZ^2/(n+a)^2$ при $n=1, 2, 3...$ называется серией Ридберга.

Термы можно получить эмпирически из наблюдаемого спектра. Например, первый терм в (1.8) всегда дается волновым числом, соответствующим границе данной серии спектральных линий, а для второго

терма a должно быть выбрано так, чтобы формула точно давала все наблюдаемые линии серии.

Часто слово „терм“ служит синонимом энергетического или квантового состояния, а выражение „величина терма“ является синонимом выражения „величина энергии“. Такое отождествление в молекулярной спектроскопии оправдано даже в большей степени, чем в атомной, так как здесь за нулевую энергию принимается другая величина, чем для атомов, а именно — энергия основного состояния молекулы. Следовательно, величина терма и величина энергии и терма отличаются только множителем $1/hc$ (отвлекаясь от знака минус). В дальнейшем изложении мы будем часто пользоваться этим несколько более широким пониманием терма.

Сплошные спектры. В соответствии с вышесказанным, если пользоваться обычной атомной энергетической шкалой, то все устойчивые дискретные квантовые состояния атома будут иметь отрицательную энергию. Положительное значение E соответствует энергии большей, чем энергия системы, состоящей из одного электрона и одного иона, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние и находящихся в покое. Другими словами, две частицы приближаются или удаляются друг от друга с кинетической энергией, которая не равна нулю даже на бесконечности. Электрон движется тогда по гиперболической орбите, проходя по ней, конечно, только один раз. Такие аperiодические движения не квантуются. Кинетическая энергия двух частиц может принимать любое значение, т. е. все положительные значения E являются возможными. Следовательно, за границей $E=0$ серий с дискретными значениями энергии атома находится непрерывная область всевозможных значений энергии (сплошной спектр термов).

В соответствии с существованием такой области непрерывных значений энергии имеет место сплошной спектр поглощения и испускания, который возникает при переходе электрона из дискретного состояния E_2 в область сплошного спектра или обратно. Сплошной спектр поглощения соответствует поэтому удалению электрона (фотоэффект) с некоторой кинетической энергией; сплошной спектр испускания соответствует захвату электрона. Сплошной спектр начинается у границы серии, имеющей то же самое n_2 , и простирается далее в сторону меньших длин волн. Граница серии, являющаяся в то же самое время началом сплошного спектра, соответствует удалению или захвату электрона с нулевой скоростью; таким образом, граница серии дает непосредственно величину энергии, которую нужно затратить, чтобы отделить электрон от атома (ионизационный потенциал) для низшего состояния данной серии. Вообще говоря, сплошные спектры газов всегда соответствуют таким процессам расщепления или рекомбинации, так как из всех форм молекулярной энергии не квантуется только энергия поступательного движения.

2. ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА (КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА)

Основные уравнения. Существенный пункт в теории Бора, а именно, идея дискретных стационарных состояний, сохраняется и в волновой механике. Однако эти стационарные состояния выводятся здесь несколько иначе. Вместе с тем значения энергии для неводородоподобных систем, полученные на основе волновой механики, согласуются количественно с экспериментом, а значения энергии, вычисленные для этих систем по теории Бора, противоречат экспериментальным данным.

Теория Бора исходит из классических законов движения, выбирая затем с помощью определенных квантовых условий только небольшое число действительно возможных орбит, тогда как волновая механика

исходит из другого закона, который, однако, для больших масс асимптотически переходит в классические законы движения. Таким образом, волновая механика охватывает больший круг явлений, чем классическая, которая становится несправедливой в тех случаях, когда приходится иметь дело с атомными размерами.

Согласно основной идее де Бройля, движение всякой материальной частицы связано с волновым движением, причем длина волны такого движения будет равна

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.10)$$

где m — масса и v — скорость частицы.

Эта идея была блестяще подтверждена открытием дифракции электронных и молекулярных пучков.

Поэтому, если мы хотим исследовать движение внутри атома, мы должны исследовать связанное с ним волновое движение. Обозначим через Ψ волновую функцию, физический смысл которой мы рассмотрим позднее. Так как мы имеем дело с волновым движением, то Ψ должно меняться со временем периодически в каждой точке пространства. Мы можем поэтому написать:

$$\Psi = \psi \sin 2\pi\nu't, \text{ или } \Psi = \psi \cos 2\pi\nu't,$$

или, соединяя вместе оба выражения,

$$\Psi = \psi e^{2\pi i\nu't}. \quad (1.11)$$

Здесь ν' — частота колебаний и ψ — амплитуда, которая в случае движения материальной точки массы m зависит только от координат x, y, z .

Шредингер постулировал следующее уравнение для амплитуды ψ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (1.12)$$

где V — потенциальная энергия и $E = h\nu'$ — полная энергия. Это уравнение Шредингера заменяет для атомных систем основные уравнения классической механики. Мы должны добавить к этому еще следующее ограничение: функция ψ должна быть везде однозначна, конечна и непрерывна и должна исчезать на бесконечности.

Математический анализ уравнения (1.12) показывает, что при данном ограничении уравнение будет иметь решение только для определенных значений E , так называемых собственных значений. Дискретные значения энергии атома, которые мы наблюдаем экспериментально, изучая его спектр, являются, таким образом, согласно Шредингеру, собственными значениями волнового уравнения системы.

В случае нескольких (N) частиц уравнения (1.12) нужно заменить уравнением

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (1.13)$$

где ψ зависит теперь от $3N$ координат; m_k — масса k -й частицы.

Если в (1.12) мы подставим вместо V потенциальную энергию ($-Ze^2/r$) электрона в поле ядра с зарядом Ze , то решение волнового уравнения даст значения энергии (1.3) (см. литературу по волновой механике [15—26a]).

С другой стороны, когда мы имеем дело не с полем точечного заряда, а с полем атомной оболочки, мы получаем значения энергии, соответствующие выражению (1.4). В обоих случаях все положительные значения энергии являются возможными, т. е. к ряду дискретных уровней энергии ($E < 0$) примыкает область непрерывного спектра ($E > 0$).

Для систем с несколькими электронами решение волнового уравнения дает значения энергии, которые находятся не только в качественном, но и в количественном согласии с эмпирическими значениями, например, для He и Li⁺. Теория Бора, напротив, дает для ионизационного потенциала и других термов значения, совершенно не согласующиеся с экспериментом.

Физическая интерпретация функции Ψ . Полное решение уравнений Шредингера (1.12) или (1.13) дает не только собственные значения, т. е. значения энергии стационарных состояний, но также соответствующие функции ψ (или $\Psi = \psi e^{2\pi i (E/\hbar)t}$), так называемые собственные функции. Одному и тому же собственному значению может иногда соответствовать несколько различных собственных функций. Это явление называется вырождением. Борн дает следующую интерпретацию Ψ (и ψ): $\Psi\Psi^*d\tau = |\Psi|^2d\tau = |\psi|^2d\tau$ (где Ψ^* — комплексное сопряженное Ψ) представляет собой вероятность того, что рассматриваемая частица находится в элементе объема $d\tau$. Следовательно, $|\psi|^2$ есть плотность вероятности. Ее зависимость от координат, т. е. распределение плотности вероятности для электрона или электронов в атоме — это все то, что мы можем узнать из волновой механики относительно движений в атоме (см. А. А., фиг. 21). Об орбитах электронов волновая механика ничего не говорит.

Электрон можно наблюдать с некоторой вероятностью в любой точке пространства; образно выражаясь, он как бы размазан по всему пространству. Однако функция ψ уменьшается экспоненциально с увеличением расстояния от ядра, так что вероятность того, что электрон будет находиться вне области боровских орбит, чрезвычайно мала.

С другой стороны, в состояниях с положительной энергией собственная функция представляет собой выходящую или входящую сферическую волну, соответствующую удалению или захвату электрона. Здесь $|\psi|^2$ уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния от центра, а не экспоненциально.

Можно показать [см., например, (23)], что для данной системы собственные функции, соответствующие различным собственным значениям волнового уравнения, обладают важным математическим свойством, а именно, они взаимно ортогональны, т. е.

$$\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0 \quad \text{для } n \neq m,$$

где n и m — квантовые числа, соответствующие двум различным состояниям. Интегрирование распространяется на все пространство.

Принцип неопределенности Гейзенберга. Тот факт, что в волновой механике орбиты старой теории Бора теряют свой смысл, тесно связан с принципом неопределенности Гейзенберга. Согласно этому принципу, положение и импульс (или скорость) частицы не могут быть одновременно измерены с любой желаемой степенью точности. Если Δx — неопределенность координаты x и Δp_x — неопределенность составляющей импульса по оси x ($m\Delta v_x$), то всегда будет иметь место следующее соотношение:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (1.14)$$

где h — постоянная Планка. Аналогичные соотношения имеют место и для других координат, а также, например, для энергии и времени:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (1.15)$$

Соотношения неопределенности непосредственно вытекают из волновых свойств материи (см. А. А., гл. I).

Импульс и момент количества движения. Хотя в волновой механике нельзя определить орбиты электрона, т. е. нельзя определить импульс для каждой точки, можно, однако, найти распределение плотности вероятности импульса (см. А. А., стр. 57). Вполне определенные выводы можно сделать относительно момента количества движения атома. Для любой механической системы момент количества движения можно представить как $\sum m_i v_i r_i$, где r_i — длина перпендикуляра, опущенного из некоторой определенной точки, обычно из центра тяжести, на вектор импульса i -й частицы.

В волновой механике, как и в классической, момент количества движения изолированной системы представляет собой постоянную величину¹). Согласно волновой механике, момент количества движения может, подобно энергии, принимать только дискретные значения; в случае одного электрона он может иметь значения $\sqrt{l(l+1)} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$, равные приблизительно $l(h/2\pi)$. Азимутальное квантовое число l дает нам поэтому орбитальный момент количества движения электрона в единицах $h/2\pi$. Следовательно, различные серии термов какого-либо элемента, например лития (см. фиг. 1), отличаются моментом количества движения электрона.

Тот факт, что даже в волновой механике момент количества движения имеет вполне определенное значение, показывает, что мы можем попрежнему говорить об электроны, вращающемся вокруг ядра атома, отдавая себе в то же время отчет в том, что нет смысла говорить об определенных орбитах. Следовательно, мы можем во многих случаях пользоваться моментом количества движения так же, как это делалось в теории Бора; например, при некоторых условиях моменты количества движения можно складывать векторно (см. раздел 3).

В последующем изложении мы будем обозначать векторы момента количества движения жирным шрифтом в отличие от соответствующих квантовых чисел, которые будут печататься обычным шрифтом. Таким образом, через l мы будем обозначать вектор момента количества движения, величина которого равна $\sqrt{l(l+1)} (h/2\pi) \approx l(h/2\pi)$.

Следует отметить, что в непрерывных состояниях с положительной энергией момент количества движения l электрона также может принимать только вышеприведенные дискретные значения.

Вероятности перехода. Собственные значения волнового уравнения (1.12) или (1.13) дают значения энергии рассматриваемой атомной системы и при этом, согласно условию частот Бора (1.5) (которое сохраняется и в волновой механике), определяют частоты всех испускаемых спектральных линий. Собственные функции волнового уравнения позволяют вычислить не только распределение плотности вероятности в отдельных квантовых состояниях (см. выше), но также и вероятность переходов между этими состояниями под влиянием излучения или столкновений с другими частицами. Таким образом, можно определить интенсивности спектральных

¹) Для замкнутой системы (на которую не действуют внешние силы) момент количества движения не зависит от выбора вышеупомянутой точки. За такую точку обычно выбирается центр массы.

линий поглощения и испускания. В частности, если известны собственные функции, мы можем определить, могут или нет два состояния комбинировать одно с другим: другими словами, мы получаем правила отбора.

Волновая механика показывает, что вероятность перехода между двумя состояниями m и n пропорциональна квадрату абсолютного значения некоторых векторных величин R^{nm} (так называемых матричных элементов), компоненты которых зависят от собственных функций ψ_n и ψ_m двух состояний следующим образом:

$$R_x^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* p_x d\tau, \quad R_y^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* p_y d\tau, \\ R_z^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* p_z d\tau, \quad (1.16)$$

где $\mathbf{p}$ — некоторая физическая векторная величина, которая зависит от $3N$ координат N частиц в системе. Интегралы берутся по всему пространству $3N$ координат.

В простейшем и наиболее общем случае $\mathbf{p}$ — дипольный момент системы, т.е. $\mathbf{p}_x = \sum e_i x_i$; $\mathbf{p}_y = \sum e_i y_i$; $\mathbf{p}_z = \sum e_i z_i$, где e_i — заряд i -й частицы системы. Подставив эти выражения в (1.16), мы получим матричные элементы дипольного момента системы

$$R_x^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* (\sum e_i x_i) d\tau, \quad R_y^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* (\sum e_i y_i) d\tau, \\ R_z^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* (\sum e_i z_i) d\tau. \quad (1.17)$$

Если элемент матрицы R^{nm} отличен от нуля для двух состояний n и m , то эти два состояния могут с некоторой вероятностью комбинировать одно с другим с испусканием или поглощением излучения; если R^{nm} равен нулю, то рассматриваемый переход является запрещенным, как дипольный переход. $\mathbf{p}$ может представлять собой также какую-либо другую величину, например, квадрупольный момент, магнитный дипольный момент, поляризуемость или величину взаимодействия с ударяющимся электроном, атомом или ионом. В каждом случае мы получаем из (1.16) вероятность перехода, зависящую от данной физической величины.

Переход может являться разрешенным по (1.16), например, как квадрупольный переход, даже если он запрещен как дипольный переход. Однако подробный расчет показывает, что абсолютная величина вероятности квадрупольного перехода для излучения видимого света в 10^8 раз меньше вероятности дипольного перехода, и поэтому те переходы, которые могут иметь место только как квадрупольные, являются чрезвычайно слабыми.

Когда мы вычисляем матричные элементы (1.17) для случая одного электрона, мы находим, что все они исчезают, за исключением тех, для которых квантовое число l отличается для двух состояний только на единицу; таким образом, существует следующее правило отбора:

$$\Delta l = \pm 1.$$

Это то же самое правило отбора, что и приводившееся выше в теории Бора (1.9).

Интенсивность спектральной линии поглощения (I_a^{nm}) или излучения (I_e^{nm}) пропорциональна вероятности перехода, т.е. квадрату соответствующего матричного элемента.

Для случая обычного дипольного излучения более подробный расчет дает (если не вводить постоянных множителей):

$$I_a^{nm} \sim v^{nm} |R^{nm}|^2, I_s^{nm} \sim (v^{nm})^4 |R^{nm}|^2. \quad (1.18)$$

Если вероятность перехода из некоторого возбужденного состояния в какое-либо низшее состояние отлична от нуля, то система будет находиться в возбужденном состоянии только некоторый отрезок времени (время жизни). Среднее время жизни состояния обратно пропорционально сумме вероятностей всех возможных переходов в низшие состояния.

Если переход от возбужденного к низшему состоянию запрещен, как дипольный переход, то среднее время жизни в этом случае гораздо больше. Такие состояния называются метастабильными.

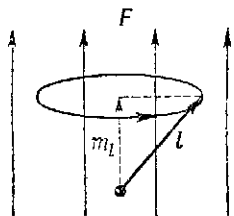
Пространственное квантование. В магнитном или электрическом поле в результате влияния поля на атом имеет место прецессия момента $\mathbf{l}$ атома. Эта прецессия изображена на фиг. 2 в виде векторной диаграммы для случая одного электрона. По классической теории прецессия может иметь место под любым углом к направлению поля, тогда как согласно квантовой теории, возможными являются только те углы, для которых компоненты момента $\mathbf{l}$ в направлении поля имеют дискретные значения $m_l (\hbar/2\pi)$, где

$$m_l = l, (l-1), (l-2), \dots, -l. \quad (1.19)$$

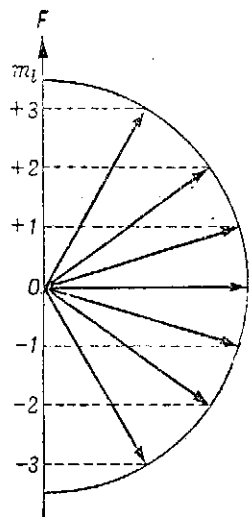
Это пространственное квантование изображено на фиг. 3 для $l=3$. m_l называется магнитным квантовым числом электрона. Оно сохраняет свое значение для любого, даже очень малого поля, в предельном случае для поля, равного нулю.

При данных n и l каждому значению m_l отвечает различная собственная функция. В отсутствии поля все эти собственные функции будут соответствовать одному и тому же значению энергии. Соответствующие им $2l+1$ различных видов движения являются вырожденными; говорят о $(2l+1)$ -кратном вырождении.

Спин электрона. Исследования мультиплетной структуры спектральных линий (например, щелочных дублетов) и аномального эффекта Зеемана привели, сперва совершенно независимо от квантовой механики, к предположению (Гаудсмит и Уленбек) о том, что электрон имеет свой собственный момент количества движения (обычно называемый „спином“). По квантовой теории это означает, что состояние электрона имеет еще одну дополнительную характеристику. Соответствующее квантовое число s и сам момент количества движения s имеют величину $\sqrt{s(s+1)} (\hbar/2\pi) = \frac{1}{2}\sqrt{3} (\hbar/2\pi)$. Спин электрона является необходимым следствием



Фиг. 2. Прецессия момента $\mathbf{l}$ в магнитном или электрическом поле напряженностью F . Вектор $\mathbf{l}$ описывает конус, осью которого служит направление поля.



Фиг. 3. Пространственное квантование $\mathbf{l}$ в поле F для $l=3$.

Эта диаграмма остается справедливой и для других векторов момента количества движения (см. стр. 26). В соответствии со строгой формулой, длина вектора $\mathbf{l}$ пропорциональна выражению $\sqrt{l(l+1)}$, которое всегда больше l . Следует отметить, что вследствие этого вектор $\mathbf{l}$ всегда образует с направлением поля угол, отличный от нуля.

релятивистской волновой механики Дирака (см. литературу по волновой механике [15—26a]).

В магнитном поле спин электрона может ориентироваться только так, чтобы его компонента в направлении поля имела значение $m_s \hbar/2\pi$, где m_s может быть равно только $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

3. АТОМЫ С НЕСКОЛЬКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ; ВЕКТОРНАЯ МОДЕЛЬ

Квантовые числа отдельных электронов. Мы можем в первом приближении даже при наличии нескольких электронов приписать каждому отдельному электрону те же самые квантовые числа, которые мы приписываем одному электрону, движущемуся в поле атомного ядра. Это будет справедливо, так как в первом приближении мы можем заменить действие остающихся электронов на тот, который мы рассматриваем, некоторым средним полем с центральной симметрией. Таким образом, когда в атоме имеется несколько электронов, каждому из этих электронов будут соответствовать следующие квантовые числа: n — главное квантовое число, служащее мерой протяженности соответствующего „электронного облака“; l — азимутальное квантовое число, дающее орбитальный момент количества движения; m_l — магнитное квантовое число, дающее компоненту l в данном направлении (например, в направлении магнитного поля); m_s — спинное квантовое число, которое дает компоненту спина s в данном направлении.

В табл. 3 приведены все возможные состояния электрона до $n = 4$, с учетом ограничений для l , m_l и m_s . Величина m_s обозначена стрелкой, направленной вверх $(+\frac{1}{2})$ или вниз $(-\frac{1}{2})$. Энергии электронных „орбит“ с различным n отличаются друг от друга в широких пределах. Такие группы орбит называются $K, L, M, \dots$ оболочками в соответствии со значениями $n = 1, 2, 3, \dots$. Разность энергий между орбитами с одним и тем же n , но различным l много меньше. При $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ электроны обозначаются соответственно как $s-, p-, d-, f-, \dots$ электроны (см. таблицу). Значение главного квантового числа обычно ставится перед символом l , так, например, говорят о $2p$ -электроне. В отсутствие магнитного поля состояния с одинаковыми n и l , но различными m_l и m_s имеют одинаковую энергию, т. е. являются вырожденными.

Принцип Паули. Чтобы дать правильное объяснение наблюдаемым спектрам атомов, необходимо допустить, что имеет место следующий принцип, впервые высказанный Паули. Два электрона одного и того же атома не могут иметь одинакового ряда значений четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s . Этот принцип не вытекает из основных положений квантовой механики, а является дополнительным допущением.

Из принципа Паули непосредственно следует, что в каждой „ячейке“ с данным n и l в приведенной нами схеме (табл. 3) число электронов не может превышать числа стрелок в соответствующей нижней строке. Например, в K -слое ($n = 1, l = 0$) может находиться самое большее два электрона, так как третий электрон неизбежно должен был бы иметь те же четыре квантовых числа, что и один из присутствующих уже электронов, а это запрещено согласно вышеуказанному принципу. Таким образом, K -оболочка „заполняется“ двумя электронами. Подобно этому в L -оболочке может находиться не больше восьми электронов: два — в $2s$ -подгруппе и шесть — в $2p$ -подгруппе. Аналогичным образом обстоит дело с другими оболочками (см. также А. А, гл. III).

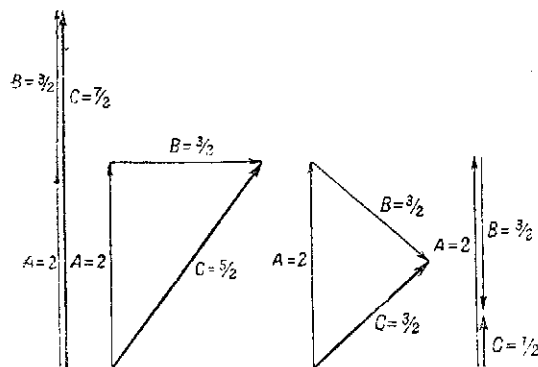
[illegible]

Сложение векторов моментов количества движения по правилам квантовой механики. Согласно вышесказанному, каждый электрон в атоме обладает орбитальным моментом количества движения l и спином s . Эти моменты количества движения можно сложить различными способами и получить, таким образом, результирующий момент.

Однако прежде чем перейти к частному случаю результирующего момента количества движения атома, рассмотрим в общих чертах, как производится сложение векторов моментов количества движения по правилам квантовой механики, так как такого рода операция имеет большое значение также и для молекул.

Пусть A и B — два вектора моментов количества движения. Согласно квантовой теории, их величины равны $\sqrt{A(A+1)} (h/2\pi)$ и $\sqrt{B(B+1)} (h/2\pi)$

соответственно, или приближенно $A(h/2\pi)$ и $B(h/2\pi)$, где A и B — квантовые числа моментов количества движения, которые могут быть целыми, $0, 1, 2, \dots$, или полуцелыми, $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. Результирующий вектор C , равный сумме векторов A и B , получается обычным путем из параллелограмма векторов. Однако мы должны помнить, что C тоже квантуется, т. е. может принимать только значения $\sqrt{C(C+1)} (h/2\pi)$, или приближенно $C(h/2\pi)$, где C — либо целое число, если A и B оба целые и полуцелые, либо полуцелое, если только A или только B полуцелое. Поэтому чтобы получить квантованные значения



Фиг. 4. Квантовомеханическое сложение двух векторов моментов количества движения A и B , дающее результирующую C для случая $A=2$, $B=3/2$.

На этой векторной диаграмме даны все взаимные ориентации, которые могут иметь место в этом случае. Длины векторов на диаграмме пропорциональны квантовым числам, что, однако, верно лишь приближенно (см. текст).

C , мы можем складывать A и B только тогда, когда они ориентированы определенным образом по отношению друг к другу. Возможные значения C будут следующие:

$$C = (A+B), (A+B-1), (A+B-2), \dots, |A-B|. \quad (1.20)$$

Фиг. 4 иллюстрирует сложение векторов для случая $A=2$, $B=3/2$. Для простоты длины векторов берутся пропорциональными соответствующим квантовым числам, хотя это верно только приближенно. Мы видим, что в этом приближении экстремальные значения C ($A+B$)($h/2\pi$) и $|A-B|$ ($h/2\pi$) согласуются с классическими максимальной и минимальной результирующими. Однако не все промежуточные значения являются возможными (как в классической теории), а только те дискретные значения, которые указаны выше. Согласно точной формуле для величины векторов [$\sqrt{A(A+1)} (h/2\pi)$ и т. д.], все три вектора не могут иметь в точности одного и того же направления даже в случае экстремальных значений.

Если между векторами A и B существует связь, то они прецессируют вокруг результирующей C как оси, причем прецессия тем быстрее, чем сильнее связь. Состояния с различными значениями C (1.20) будут тогда иметь различные энергии. В то же самое время A и B все более и более теряют свое значение как моменты количества движения (так

как их направление уже непостоянно). Однако квантовые числа A и B сохраняют свое значение для определения числа возможных значений S .

Если имеется несколько моментов, то лучше всего сложить сначала сильно связанные векторы и получить отдельные результирующие, а затем сложить эти более слабо связанные отдельные результирующие, чтобы получить общую результирующую.

Во внешнем поле вектор момента A пространственно квантуется так, что его компонента в направлении поля равняется $M_A (h/2\pi)$, где

$$M_A = A, (A-1), (A-2), \dots, -A. \quad (1.21)$$

M_A является поэтому целым или полуцелым в зависимости от того, целое или полуцелое A . Пространственное квантование в точности соответствует пространственному квантованию l , изображенному на фиг. 3. В соответствии с этим при наличии поля состояние с моментом A имеет $(2A+1)$ компонент с несколько различной энергией. В отсутствие поля имеется $(2A+1)$ -кратное вырождение.

Квантовые числа и моменты количества движения всего атома; символы термов. В атоме, содержащем несколько электронов, орбитальные моменты $l_1, l_2, l_3, \dots$ отдельных электронов можно рассматривать как сильно связанные между собой; спины $s_1, s_2, s_3, \dots$ тоже можно считать тесно связанными друг с другом. l_i откладываются вместе вышеуказанным образом и дают в сумме результирующую, которая является результирующим орбитальным моментом и обозначается через L . Соответственно, сумма s_i дает результирующий спин S . Из наших предыдущих рассуждений вытекает, что величины этих векторов даются соответственно выражениями $\sqrt{L(L+1)} (h/2\pi)$ и $\sqrt{S(S+1)} (h/2\pi)$. Так как все l_i целые, то L также целое, а так как $s_i = \frac{1}{2}$, то S — целое для четного числа электронов и полуцелое для нечетного числа электронов.

Затем L и S складываются вместе (точно таким же образом, как это делалось выше в случае векторов A и B) и дают в сумме полный момент J электронной оболочки атома, величина которого равна $\sqrt{J(J+1)} (h/2\pi) \approx J (h/2\pi)$, где J — целое или полуцелое в соответствии с тем, является ли S целым или полуцелым. Согласно (1.20), квантовое число J дается выражением

$$J = (L+S), (L+S-1), (L+S-2), \dots, |L-S|. \quad (1.22)$$

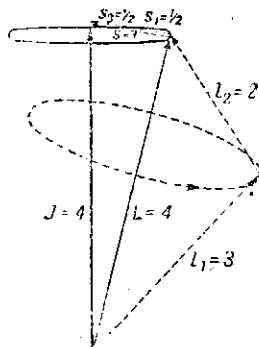
Мы получаем, таким образом, следующую схему:

$$\begin{array}{ccc} \underbrace{l_1, l_2, l_3, \dots}_{L} & & \underbrace{s_1, s_2, s_3, \dots}_{S} \\ & & \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{J} & & \end{array} \quad (1.23)$$

Векторная диаграмма для простого случая с двумя электронами показана на фиг. 5. Кроме этой связи (связь Рассель-Саундерса или $L-S$ связь), существует так называемая $j-j$ связь (см. А. А., стр. 195), которая не имеет, однако, большого значения для последующего изложения.

При $L=0, 1, 2, 3, \dots$ термы называются $S, P, D, F, \dots$ термами соответственно (см. диаграмму уровней энергии Li на фиг. 1, где $L=1$ — орбитальному моменту одного внешнего электрона).

Каждое из возможных значений L может иметь место при любом из возможных значений S . Вследствие сильной связи l_1 между собой и s_1 между собой энергии термов с различными L или различными S сильно отличаются друг от друга, тогда как энергии термов с одним и тем же L и S очень мало отличаются друг от друга. Они образуют вместе мультиплетный терм, число компонент которого, согласно (1.22), равно $(2S+1)$ при $L > S$. $(2S+1)$ называется мультиплетностью и прибавляется к символу терма в виде верхнего левого индекса следующим образом: 3P (триплет P), 4D (квартет D) и т. д. Кроме того, значение J прибавляется в виде нижнего правого индекса, например, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$.



Фиг. 5. Векторная диаграмма для случая двух электронов с $l_1 = 3$, $l_2 = 2$, $L = 4$, $S = 1$, $J = 4$.

Прецессионное движение указано двумя эллипсами — один из них изображен пунктиром, другой — непрерывной линией; первый соответствует значительно более быстрой прецессии, чем второй.

Таким образом, пример на фиг. 5 представляет собой терм 3G_4 . Иногда к символу терма прибавляется вся электронная конфигурация в целом, например, $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P_1$. Здесь показатели указывают число электронов на рассматриваемых „орбитах“.

Рассмотрим в качестве примера атом с f -электроном и d -электроном ($l_1 = 3, l_2 = 2$; см. фиг. 5). Согласно (1.20), L может принимать значения 1, 2, 3, 4 и 5, тогда как S может принимать значения 0 и 1. Поэтому мы получаем термы P , D , F , G и H , которые могут иметь место при $S = 0$ (синглеты) и при $S = 1$ (триплеты). Мы имеем поэтому термы 1P_1 , 1D_2 , 1F_3 , 1G_4 , 1H_5 , ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^3D_{1,2,3}$, ${}^3F_{2,3,4}$, ${}^3G_{3,4,5}$ и ${}^3H_{4,5,6}$.

Когда на одной и той же „орбите“ (одинаковые n и l) находится больше одного электрона, т. е. когда имеются эквивалентные электроны, то при выводе возможных термов надо принять во внимание принцип Паули. Применение этого принципа приводит, между прочим, к следующему результату: если оболочка содержит максимально возможное число электронов (замкнутая оболочка), то результирующие значения L и S могут быть равны только нулю. Таким образом, при выводе результирующих законченные слои не надо принимать во внимание.

Ряд электронных конфигураций, отличающихся между собой только главным квантовым числом одного электрона (например, $1s^2 2s^2 np$), дает серию Ридберга соответствующих термов (например, 2P ; см. выше).

Из того, что было сказано выше, следует, что мультиплетность атомного терма будет нечетной для четного числа электронов и четной для нечетного числа электронов. Поэтому для следующих один за другим элементов периодической системы четные и нечетные мультиплетности чередуются между собой (чередование мультиплетностей). Подобным же образом они чередуются в серии однократно и многократно заряженных ионов данного элемента.

Различают четные или нечетные термы атома в соответствии с тем, является ли Σ_i , просуммированная по всем электронам атома, четной или нечетной. Это отмечается прибавлением нижнего индекса g или u или иногда прибавлением верхнего индекса 0 для нечетных термов (например, 2P_u или 2P_0).

Влияние магнитного или электрического поля. Согласно вышесказанному, если атом с полным моментом J поместить в поле, то будет иметь место пространственное квантование, так что компоненты J в направ-

влении поля будут иметь величину $M_J(h/2\pi)$, где M_J может принимать $2J+1$ значений, приведенных в (1.21). В магнитном поле состояния с различными M_J имеют различные энергии (эффект Зеемана), но в электрическом поле различную энергию имеют только те состояния, для которых различны $|M_J|$. Состояния, которые отличаются только знаком M_J , в электрическом поле имеют одинаковую энергию.

В очень сильном поле имеет место эффект Пашена-Бака: L и S под влиянием поля теряют связь друг с другом и квантуются в пространстве по отношению к направлению поля независимо одно от другого с компонентами $M_L(h/2\pi)$ и $M_S(h/2\pi)$ соответственно. При еще более сильных полях связь между различными l_i и различными s_i может быть нарушена настолько, что будет иметь место независимое пространственное квантование всех отдельных векторов.

Правила отбора. Установление правил отбора согласно изложенному выше (стр. 22) методу приводит к следующим результатам. Для дипольного излучения существуют два строгих правила отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ с ограничением } J=0 \nrightarrow J=0 \quad (1.24)$$

($\nrightarrow$) означает „не комбинирует с“) и правило Лапорта, гласящее, что

$$\text{четные термы комбинируют только с нечетными} \quad (1.25)$$

и

$$\text{нечетные термы комбинируют только с четными.}$$

Кроме этого, имеют место следующие приближенные правила отбора. Пока связь между L и S слаба, т. е. пока мультиплетное расщепление мало (легкие элементы), с хорошей степенью приближения соблюдаются следующие правила:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad (1.26)$$

$$\Delta S = 0. \quad (1.27)$$

Последнее правило известно также как интеркомбинационный запрет. Согласно этому правилу, термы различных мультиплетностей не могут комбинировать между собой.

Если связь между l_i не слишком сильна, то только один электрон изменяет свои квантовые числа при переходе и для этого электрона имеет место следующее правило:

$$\Delta l_i = \pm 1. \quad (1.28)$$

Наконец, в магнитном или электрическом поле имеют место следующие правила отбора для магнитных квантовых чисел.

Для слабого поля

$$\begin{aligned} \Delta M_J &= 0, \pm 1; \text{ с ограничением} \\ M_J &= 0 \nrightarrow M_J = 0 \text{ для } \Delta J = 0. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Для сильного поля

$$\Delta M_L = 0, \pm 1, \Delta M_S = 0. \quad (1.30)$$

Спин ядра. Чтобы объяснить сверхтонкую структуру атомных спектральных линий (см. А. А., гл. V) и чередование интенсивности в полосатых спектрах (см. гл. III и V), оказалось необходимым предположить,

что ядро атома так же, как и электрон, обладает собственным моментом (ядерным спином). Величина этого ядерного спина равна

$$\sqrt{I(I+1)} (\hbar/2\pi) \approx I(\hbar/2\pi),$$

где I — квантовое число ядерного момента. Оно имеет различные значения (включая нулевое) для различных ядер.

Согласно общим правилам сложения векторов, о которых мы говорили выше, момент ядра $\mathbf{I}$ складывается с полным моментом $\mathbf{J}$ электронов оболочки, причем получается результирующий момент $\mathbf{F}$ — полный момент атома (включая спин ядра). Соответствующее квантовое число равно

$$F = (J+I), (J+I-1), (J+I-2), \dots, |J-I|. \quad (1.31)$$

Различные значения F соответствуют несколько отличающимся между собой энергиям всей системы. Однако связь между J и I так слаба, что разности энергий чрезвычайно малы. Это вызывает очень незначительное расщепление спектральных линий (сверхтонкая структура), которое можно обнаружить только с помощью спектроскопических приборов с очень большой разрешающей силой.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ОПИСАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

I. СПЕКТРЫ В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

Грубая структура. При исследовании спектров различного рода электрических разрядов, пламени или флюоресценции, кроме характеристических линейчатых спектров (простой пример характеристического линейчатого спектра приведен на фиг. 6), наблюдаются спектры совершенно другого типа, особенно тогда, когда приходится иметь дело с молекулярными газами. При малой дисперсии эти спектры состоят не из отдельных резких линий, а из более или менее широких полос. Мы называем их поэтому полосатыми спектрами. На фиг. 7—11 приведены некоторые типичные полосатые спектры испускания. Их можно сравнить с типичным линейчатым спектром атома H (фиг. 6). В спектрах испускания полосы и линии очень часто оказываются смешанными между собой, как это видно на приведенных спектрограммах.

Однако в поглощении, когда излучение со сплошным спектром (например, свет от лампы накаливания) проходит через молекулярный газ, наблюдаются только полосы (см. фиг. 13—16).

Как можно заметить на спектрограммах, полосы обычно имеют резкий край, называемый кантом полосы, с той стороны, где интенсивность резко падает до нуля, тогда как на другой стороне полосы интенсивность спадает более или менее медленно. В соответствии с тем, наблюдается ли это постепенное падение интенсивности в сторону меньших или больших длин волн, говорят, что полосы „оттенены“ в сторону меньших или больших длин волн (фиолетовое или красное оттенение полосы).

Кроме такого типа полос, несколько реже встречаются также полосы, в которых канты не так отчетливо выражены или совсем отсутствуют. Примером могут служить полосы спектра молекулы Hg_2 (фиг. 17). В редких случаях, например в случае H_2 (фиг. 12) и щелочных гидридов, наблюдаются не полосы, а огромное число линий, так называемый многолинейчатый спектр, который по виду едва ли можно отличить от сложного атомного спектра.

Наконец, к молекулярным спектрам относятся также сплошные спектры — непрерывные участки спектра, обладающие большей протяженностью, нежели полосы. Они наблюдаются при поглощении, присоединяясь к серии полос, например, в случае J_2 (фиг. 15) и других молекул галоидов. Однако иногда эти спектры появляются и при отсутствии полос, например, в случае галоидных соединений водорода. Они также наблюдаются и в испускании, например в случае H_2 (см. фиг. 12).

Сравнение фиг. 7—17 с фиг. 6 показывает, что закономерность распределения полос в молекулярных спектрах имеет совсем другой характер, чем закономерность распределения линий в линейчатом спектре. Серия Ридберга наблюдается лишь в нескольких случаях, например в полосатом спектре гелия, возникающем при прохождении слабого разряда

через гелий. Волновые числа ν кантов полос такой серии отвечают формуле Ридберга [см. (1.8)]:

$$\nu = A \pm \frac{R}{(n+a)^2}, \quad (2.1)$$

где A , R и a — постоянные, а n — целое число.

Из формулы (2.1) видно, что расстояние между двумя соседними полосами в такой серии очень быстро уменьшается.

Однако в подавляющем большинстве случаев молекулярные спектры состоят из серий полос, расстояние между которыми медленно меняется. Такие серии называются продольными или поперечными сериями Деландра (ν' - и ν'' -серии). В спектрах поглощения CO, J₂ и S₂ (фиг. 14—16) присутствует только одна такая серия в каждом спектре. В полосатом спектре испускания PN, приведенном на фиг. 9, имеется несколько таких серий, которые указаны отдельно внизу спектрограммы.

Расстояния между соседними полосами в сериях спектра PN приблизительно равны между собой, но все же медленно уменьшаются в сторону больших длин волн (на фиг. 9 — в левую сторону). В результате тщательного исследования была найдена следующая важная закономерность: если сдвинуть серии, приведенные на фиг. 9, одну относительно другой так, чтобы полосы с наименьшей длиной волны совпадали для каждой серии, тогда все другие соответствующие друг другу полосы в различных сериях также совпадут. Однако для того, чтобы имело место точное совпадение, надо перейти от шкалы длин волн к шкале волновых чисел.

Так как расстояние между полосами уменьшается очень медленно, то волновые числа полос в каждой серии можно представить приближенно следующей формулой:

$$\nu = \nu_{\nu''} - (a''\nu'' - b''\nu''^2), \quad (2.2)$$

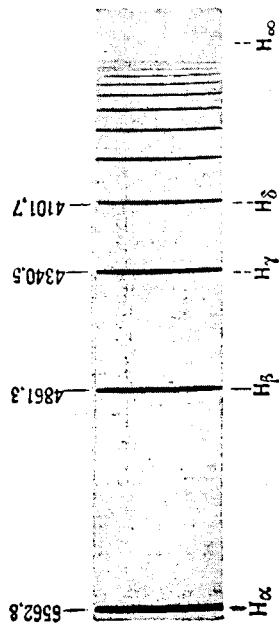
где $\nu_{\nu''}$, a'' и b'' — постоянные ($b'' \ll a''$) и ν'' — целое число, которое принимает значения 0, 1, 2, 3... Если $b'' = 0$, то (2.2) даст серию равностоящих друг от друга полос (расстояние = a''). Малое значение b'' ($\ll a''$), отличное от нуля, дает наблюдаемое постепенное уменьшение расстояния полос. Мы выбираем постоянные в (2.2) так, чтобы для полосы с наименьшей длиной волны имели $\nu'' = 0$, т. е. $\nu = \nu_{\nu''}^1$). Например, для второй серии спектра PN (фиг. 9)

$$\nu = 40786,8 - (1329,38 \nu'' - 6,98 \nu''^2). \quad (2.2a)$$

Из табл. 4 мы видим, что волновые числа, полученные из этой формулы, и волновые числа, наблюдаемые на опыте, превосходно согласуются между собой. Упомянутый выше факт, что все серии полос очень точно совпадают после соответствующего сдвига, означает, что a'' и b'' в (2.2) имеют одно и то же значение для всех серий и только $\nu_{\nu''}$ различно.

Может оказаться, что первая полоса серии, т. е. та, для которой $\nu'' = 0$, не наблюдается. В этом случае сдвиг этой серии полос относительно другой приводит к совпадению только тогда, когда первая наблюдаемая полоса рассматриваемой серии соответствует второй (или даже третьей и т. д.) полосе другой серии. Такой случай имеет место, например, для четвертой серии фиг. 9.

¹) При помощи соответствующего выбора постоянных в (2.2) мы можем также представить наблюдаемые полосы, пользуясь какой-либо другой нумерацией (например, $\nu'' = 10$ для первой полосы). Мы выбрали здесь такую нумерацию, которая казалась наиболее простой и которая, как будет видно позднее, имеет определенный теоретический смысл (см. гл. IV).

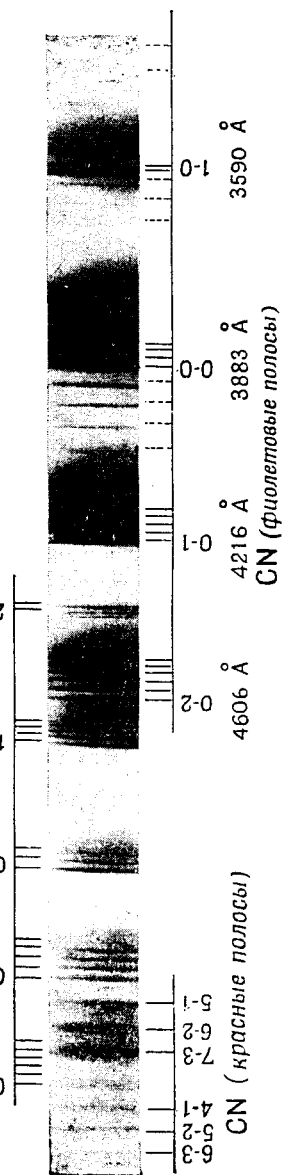


Фиг. 6. Спектр испускания атома водорода в видимой и близкой ультрафиолетовой областях (серия Бальмера, по Герцбергу [302]).

H_{∞} дает положение границы серии.

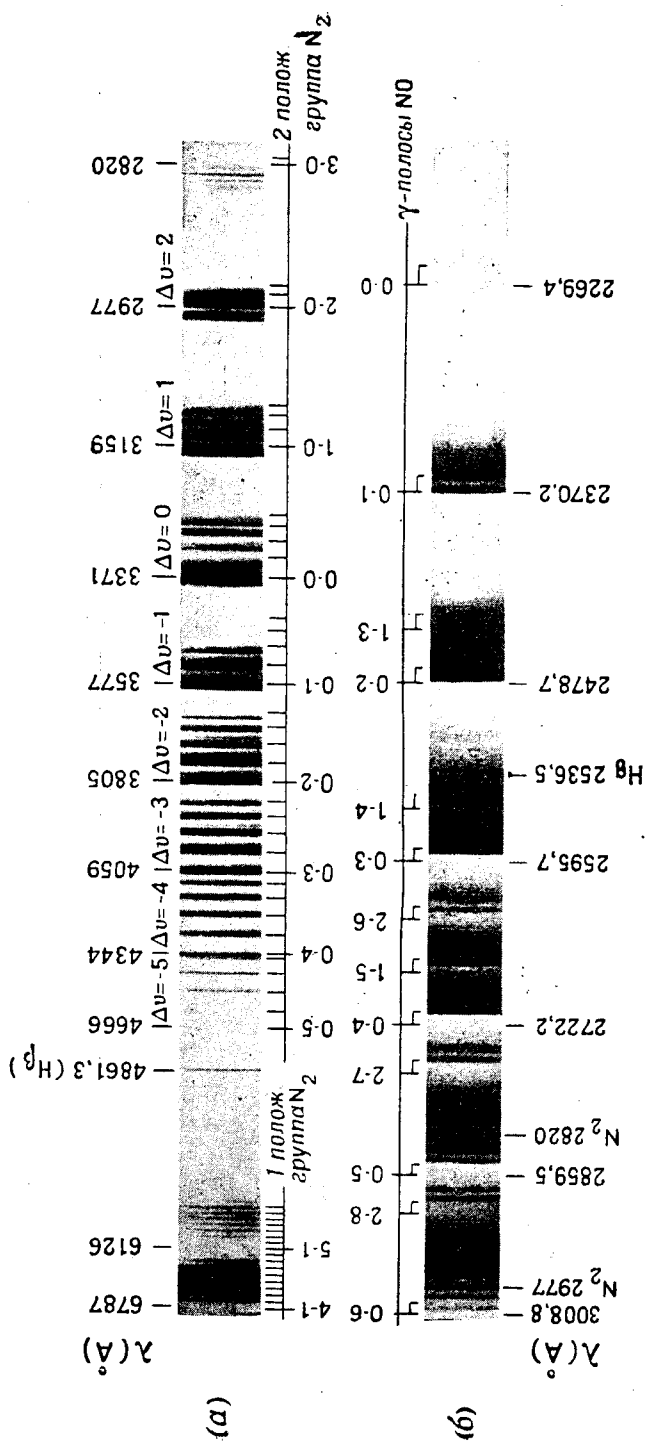
C_2 Полосы Свана

6191 Å 5636 Å 5165 Å 4737 Å 4383 Å



Фиг. 7. Полосатый спектр углеродной дуги в воздухе (полосы молекул CN и C_2).

Полосы, указательные линии которых соединены одной и той же горизонтальной линией, принадлежат к одной системе полос. Для фиолетовых полос CN и полос Свана C_2 нумерация и длина волны указаны только для первой полосы каждой серии. Пунктирные указательные линии относятся к так называемым «чистотонам» полосам (см. стр. 120). Группа полос C_2 , лежащая в области больших длин волн, сильно перекрывается и поэтому не особенно отчетливо видна.

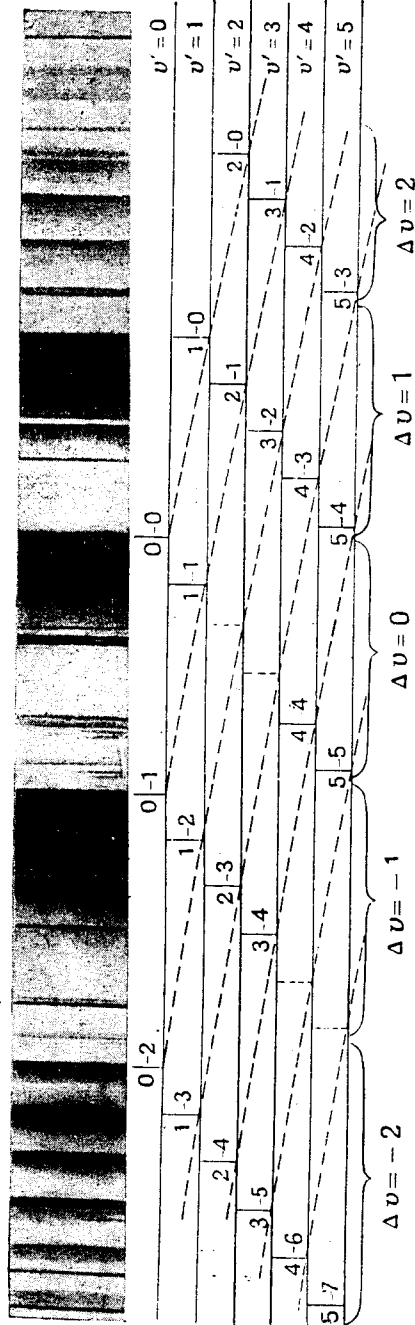


Фиг. 8. Полосатый спектр трубки Гейслера, наполненный воздухом.

(a) — участок в области больших длин волн, (b) — участок в области малых длин волн. Последний значительно сильнее экспонирован, чем первый.

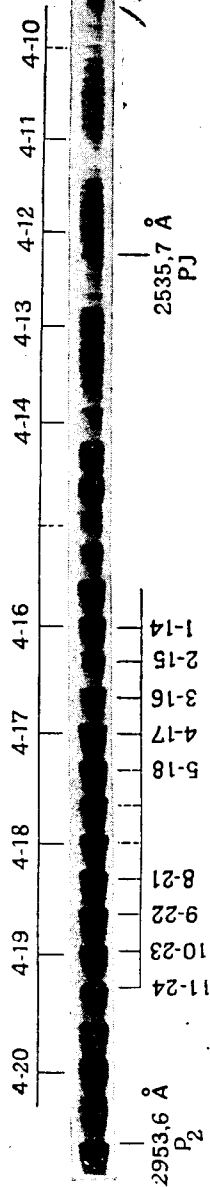
2677,1 Å (P₁)

2381,2 Å (AsJ)



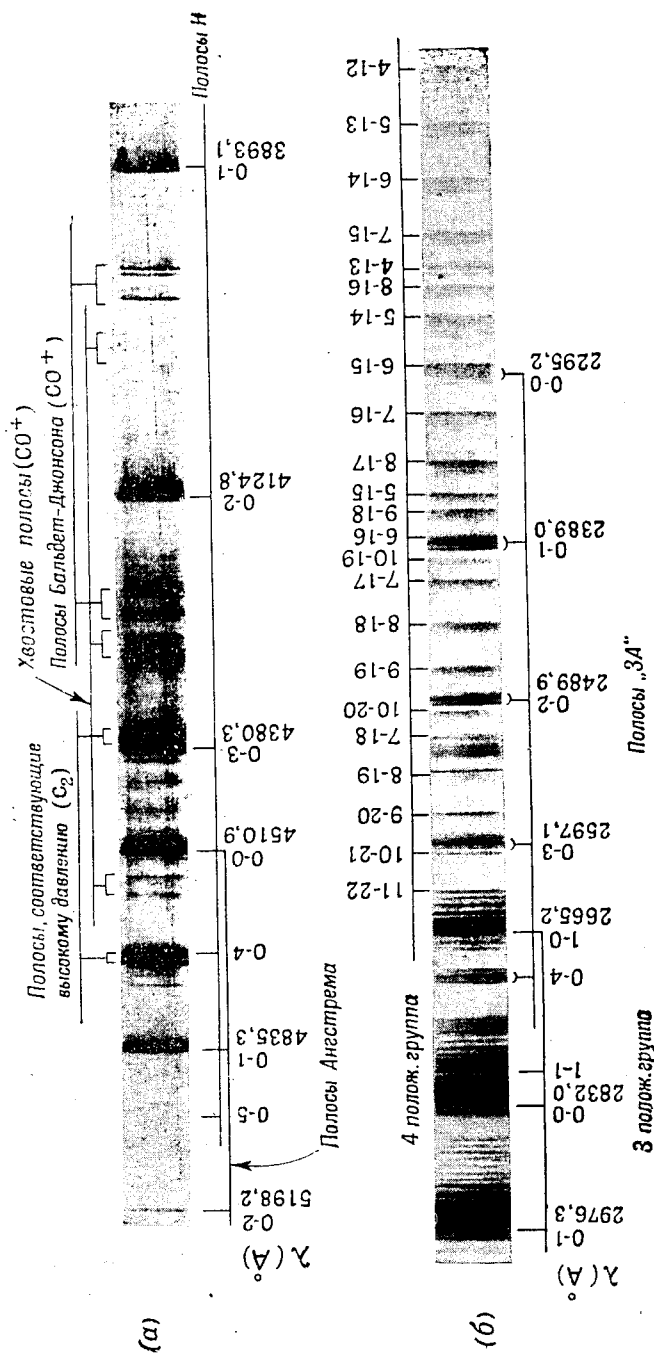
Фиг. 9. Спектр испускания молекулы PN (по Керри, Герцбергу Г. и Герцбергу Л. [176]).

Объяснение нижней части рисунка дается на стр. 32. Пунктирными указательными линиями отмечены полосы, не наблюдавшиеся на опыте. Спектрограмма снята с помощью решетки, поэтому дисперсия в Å/мм приблизительно постоянна, а дисперсия в волновых числах растет справа налево.



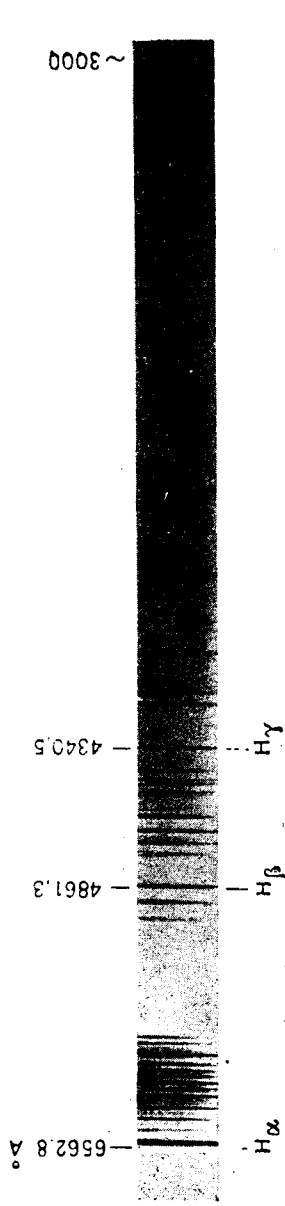
Фиг. 10. Спектр испускания молекулы P₂ (по Герцбергу [311]).

Верхние указательные линии отмечают серию $v' = 4$, а нижние — группу $\Delta v = 13$. Полосы, не заметные вследствие малой интенсивности или вследствие наложения других полос, отмечены пунктирными указательными линиями. Полосатый спектр имеет значительную протяженность в обе стороны



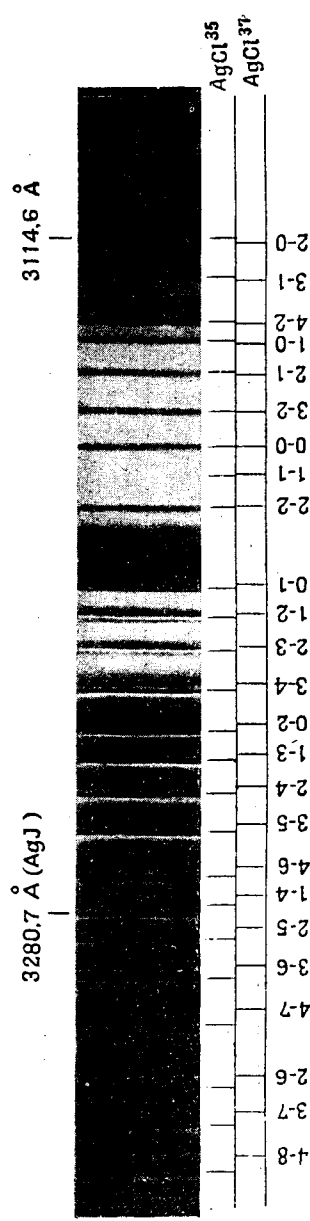
Фиг. 11. Спектр испускания молекулы CO .

(а) — спектр в видимой области безэлектродного разряда в CO при давлении в 1 мм. Полосы, обозначенные буквой H, называются в литературе полосами Герцберга. (б) — ультрафиолетовая часть спектра неконденсированного разряда в CO .



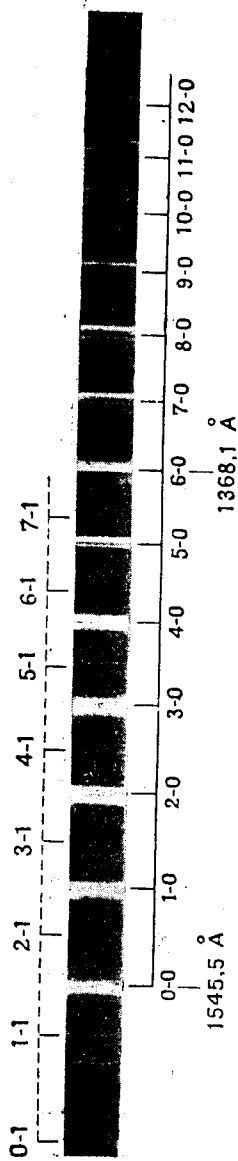
Фиг. 12. Многолинейчатый спектр молекулы H_2 вместе со сплошным спектром в видимой и близкой ультрафиолетовой областях (испускание).

При большой дисперсии многие из "линий" разрешаются на несколько отдельных линий. На правой части спектрограммы ясно виден сплошной спектр H_2 .

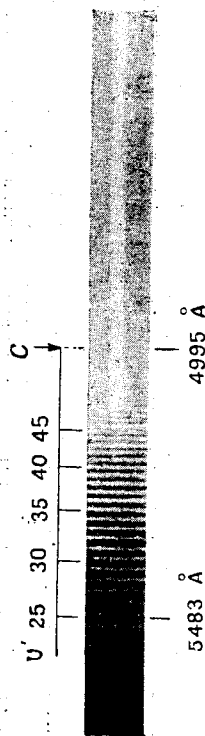


Фиг. 13. Спектр поглощения паров $AgCl$ при $900^\circ C$ (по Брайсу [125]).

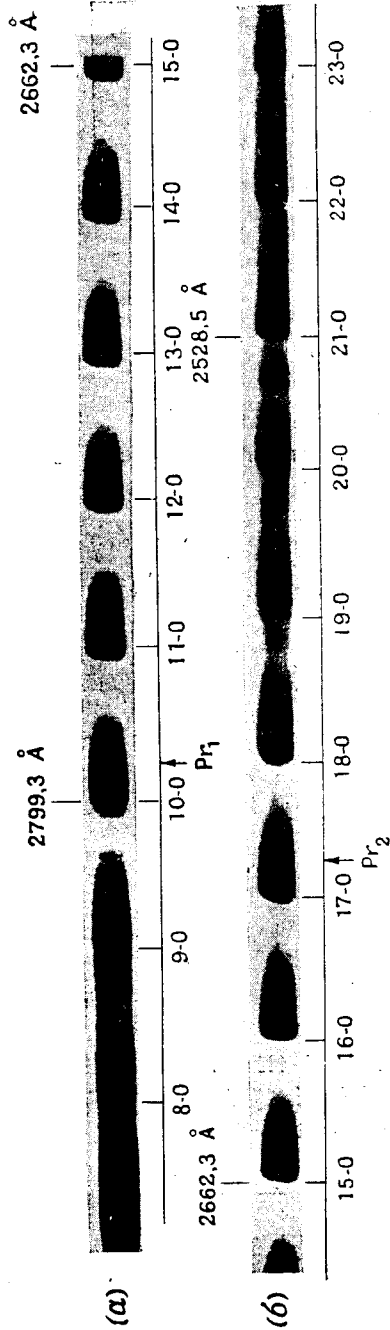
Все спектры поглощения и испускания воспроизведены в этой книге так, как они выглядят на фотографической пластинке — на темном фоне видны светлые полосы. Более подробное объяснение этой спектрограммы будет дано на стр. 122.



Фиг. 14. Спектр поглощения молекулы CO (четвертая положительная группа CO) (по Хопфильду и Бер-
Визу указана главная серия полос поглощения, а вверху — очень слабая серия, соответствующая первому возбужденному
колебательному уровню основного состояния).

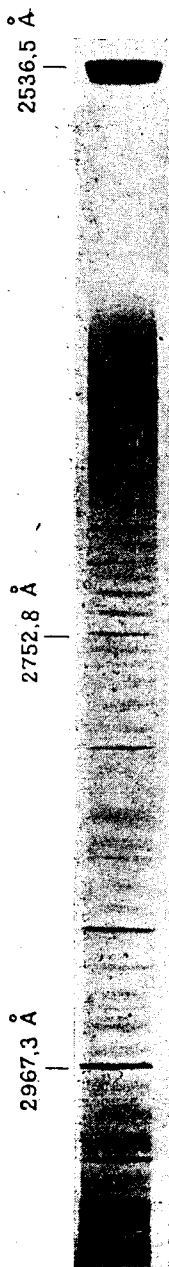


Фиг. 15. Спектр поглощения паров J₂.
Стрелка, обозначенная буквой C, указывает положение границы схождения полос
от которой начинается спектрографический спектр поглощения.

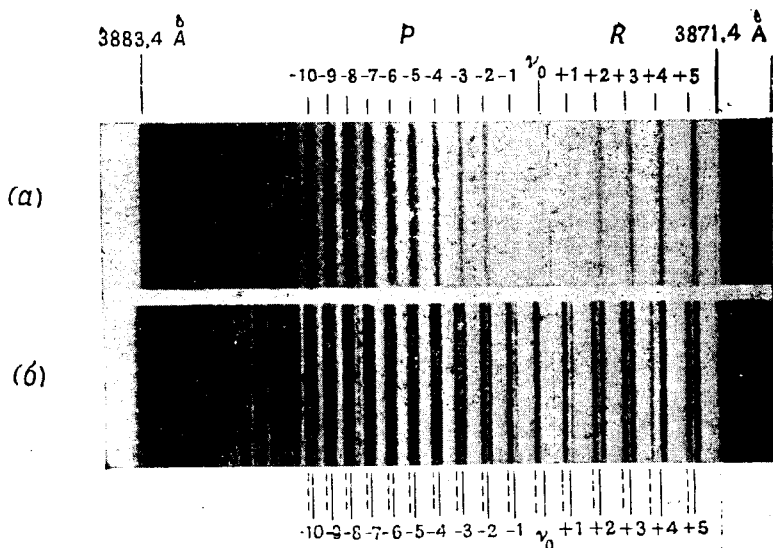


Фиг. 16. Спектр поглощения паров S_2 (по Герцбергу и Мунди [317]).

(a) и (б) — два сильно увеличенные отпечатка двух примыкающих одна к другой частей одной и той же спектрограммы. Для большей ясности отпечатки сделаны так, что они слегка перекрывают один другой (полоса 13-0). Стрелки, отмеченные значком Pr , указывают те участки, где полосы становятся диффузными.

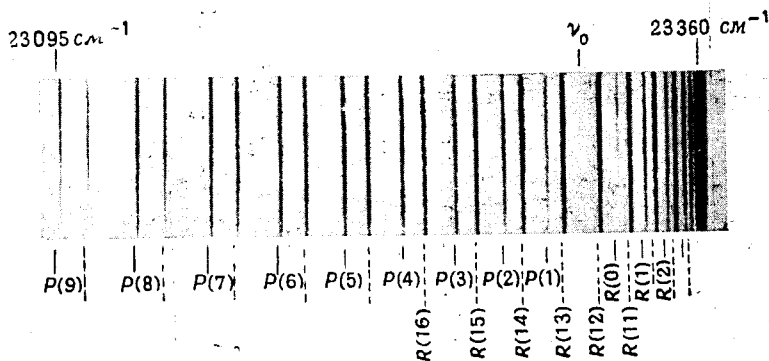


Фиг. 17. Диффузные полосы испускания паров Hg (по Рэлею [581]).
Резкие линии представляют собой линии Hg.



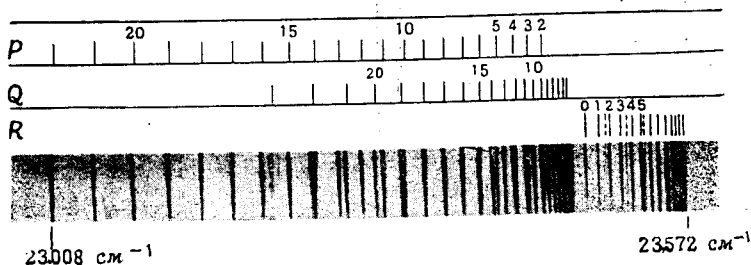
Фиг. 18. Тонкая структура полосы CN 3883 Å (нулевая полоса) при низкой и высокой температуре.

Указанные здесь числа представляют собой порядковые номера m (см. фиг. 24). Пунктирные указательные линии относятся к участку ветви P , который соответствует ее обратному ходу. Справа можно видеть конт полосы 1—1. Верхняя спектрограмма (а) была снята в первом порядке решетки, а нижняя (б) — во втором порядке. Верхняя спектрограмма поэтому, увеличена вдвое по сравнению с нижней, вследствие чего линии на верхней спектрограмме имеют большую ширину, чем линии нижней спектрограммы.



Фиг. 19. Тонкая структура полосы SiH λ 4280 Å.

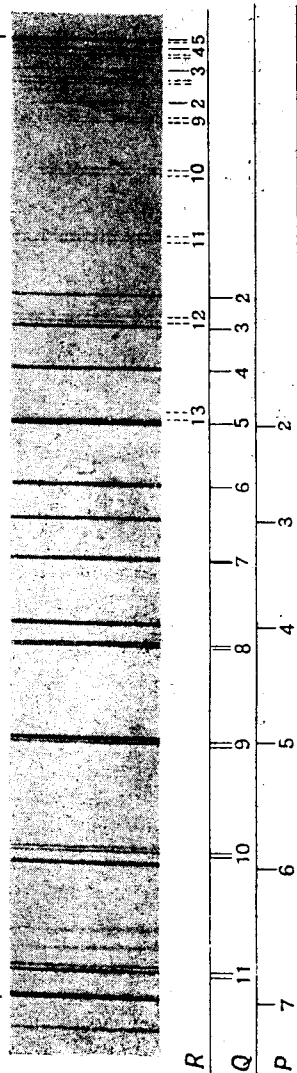
В действительности полоса простирается влево гораздо дальше, чем это показано на спектрограмме. Однако она перекрывается в этой области другой полосой. Числа в скобках представляют собой значения J (см. стр. 125 и далее).



Фиг. 20. Тонкая структура полосы AlH 4241 Å (по Бенгтсон-Кнаве [84]). Цифры указывают значения J (см. стр. 123). Пунктирные указательные линии относятся к обратному ходу ветви R .

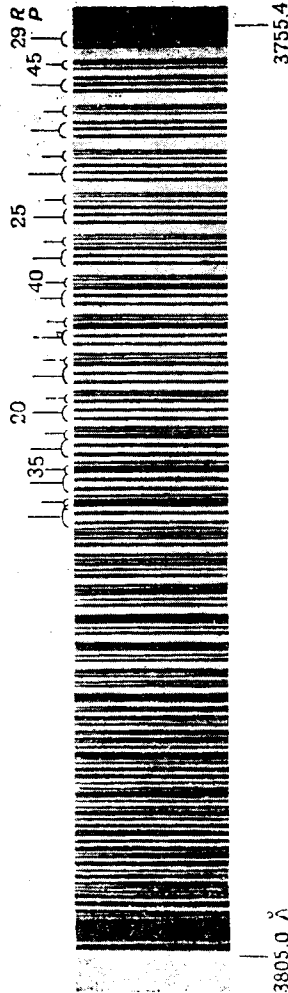
3285,2 Å

3240,1 Å



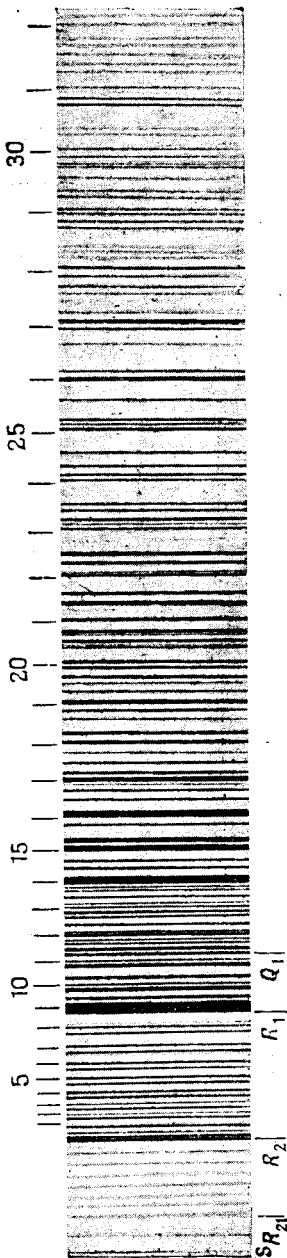
Фиг. 21. Тонкая структура полосы NH 3240 Å (по Пирсу [558]):

Пунктирные указательные линии относятся к обратному ходу ветви P . Цифры указывают значения J (см. стр. 126). Полоса простирается и дальше влево, но перекрывается в этой области интенсивной полосой NH 3340 Å, несколько линий которой видны с левого края спектрограммы.



Фиг. 22. Тонкая структура полосы N_2 3805 Å (полоса 0 — 2 второй положительной группы).

Короткие указательные линии относятся к линиям ветви P , а длинные — к линиям ветви R . Цифры указывают значения K (см. стр. 202 и далее). С правого края виден кант полосы 1—3.



Фиг. 23. Тонкая структура полосы CN 5473 Å (полоса δ —3 „красной“ системы полюс; по Дженкинсу, Рутсу и Мелликену [377]).

Ниже указаны линии относятся к четырем квантам (см. стр. 126). Линии встав. R_2 указаны гаврху.

Таблица 4

Серия ν' в спектре PN ($\nu'' = 1$)

ν''	ν набл	ν вычисл согласно (2.2a)
0	40 786,2	40 786,8
1	39 467,2*)	39 464,4
2	38 155,5	38 156,0
3	36 861,3	36 861,5

*) Эта полоса перекрывается нулевой полосой 39393,8 см⁻¹ (см. фиг. 9) и поэтому не так точно измерена, как другие полосы.

Такие серии, для которых расстояния между полосами уменьшаются в направлении больших длин волн, называются ν'' -сериями.

Если мы возьмем в каждой из различных серий первую полосу $\nu_{\nu'}$, наблюдаемую или экстраполированную, мы также получим серию полос, но с другими постоянными, и расстояния полос в этой серии будут уменьшаться в сторону коротких длин волн. Они могут быть представлены соответственно формулой

$$\nu_{\nu'} = \nu_{00} + (a'\nu' - b'\nu'^2), \quad (2.3)$$

где ν' принимает значения 0, 1, 2, ... и ν_{00} , a' и b' — постоянные. В случае спектра PN имеем

$$\nu_{\nu'} = 39699,0 + (1094,80 \nu' - 7,25 \nu'^2). \quad (2.3a)$$

Согласие между наблюдаемыми или экстраполированными волновыми числами с волновыми числами, вычисленными по этой формуле, иллюстрируется табл. 5.

Таблица 5

Серия ν' в спектре PN ($\nu'' = 0$)

ν'	ν набл	ν вычисл согласно (2.3a)
0	39 699,1	39 699,0
1	40 786,8	40 786,6
2	41 858,9	41 859,6
3	42 919,0	42 918,2
4	43 962,0	43 962,2
5	44 991,3	44 991,8
6	46 007,3	46 006,8
7	47 005,6	47 007,4
8	47 995,0	47 993,4
9	48 964,4	48 965,0

Если мы подставим $\nu_{\nu'}$ из (2.3) в (2.2), то получим

$$\nu = \nu_{00} + (a'\nu' - b'\nu'^2) - (a''\nu'' - b''\nu''^2); \quad (2.4)$$

Таблица Деландра по лос РН
(с горизонтальными и вертикальными разностями)

$\frac{v'}{v''}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	39698,8 1087,4	1322,3 1090,7	1307,8 1086,8								
1	40786,2 1072,9	1319,0 1069,0	1311,7 1071,6	36851,3							
2	41859,1 1322,9	40536,2 1061,2		37932,9 1071,6	1280,4 1060,0	1265,3 1059,2	35387,2				
3		41597,4 1042,9	40288,3 1042,9		37712,5 1043,9	36446,4 1059,2	1252,4 1042,6	35194,0			
4			41331,2		58756,4		36236,6 1029,4	1238,3 1029,4	34998,3		
5				41066,1		38519,4		35027,7 1029,4	31802,2		
6				1015,9						34607,1	1194,5
7				42082,0							33412,6
8					41793,3						998,7
9						41522,6					34411,3
							41239,4				

т. е. в нашем примере

$$\nu = 39699,0 + (1094,80 \nu' - 7,25 \nu'^2) - (1329,38 \nu'' - 6,98 \nu''^2). \quad (2.5)$$

Эта формула дает теперь все полосы. Для $\nu' = 0$ и $\nu'' = 0$ мы имеем $\nu = \nu_{00}$, т. е. волновое число первой полосы первой серии (см. фиг. 9), так называемую 0—0 полосу (нулевую полосу), которая часто, как и в рассматриваемом случае, является самой интенсивной полосой в системе (см. также фиг. 7 и 8). Совокупность полос, которая может быть представлена формулой типа (2.4) (или более точной формулой, содержащей также члены ν' и ν'' в третьей или еще более высокой степени), называется системой полос. Во многих случаях для одной и той же молекулы наблюдается несколько таких систем. Иногда различные системы полос молекулы лежат в различных спектральных областях, как, например, в случае N_2 (см. фиг. 8). Однако часто эти системы полос перекрывают одна другую, как, например, в случае CO (см. фиг. 11).

Волновые числа полос данной системы обычно располагаются в виде так называемой таблицы Деландра (или схемы кантов) так, чтобы полосы каждой ν'' -серии стояли в отдельном горизонтальном ряду. При этом различные горизонтальные ряды располагаются таким образом, что соответствующие полосы различных ν'' -серий оказываются в вертикальных столбцах одна под другой¹⁾. В виде примера мы приводим таблицу Деландра (табл. 6) для полос PN, о которых мы говорили выше. Разность волновых чисел для полос напечатана в таблице в соседних горизонтальном и вертикальном рядах. В каждом горизонтальном ряду эти разности приблизительно постоянны, в согласии с тем, что было сказано выше, т. е. с тем, что после соответствующего сдвига данная серия совпадает с предыдущими сериями.

Конечно, согласно (2.4), вместо того чтобы рассматривать систему полос как состоящую из некоторого числа ν'' -серий (2.2), можно также считать, что она состоит из ν' -серий:

$$\nu = \nu_{\nu''} + (a' \nu' - b' \nu'^2), \quad (2.6)$$

где $\nu_{\nu''}$ образуют ν'' -серию

$$\nu_{\nu''} = \nu_{00} - (a'' \nu'' - b'' \nu''^2). \quad (2.7)$$

Отсюда следует, что разности между соответствующими полосами в двух вертикальных рядах схемы Деландра должны быть также постоянны, как это видно и из табл. 6. Серии (2.6) указаны на фиг. 9 наклонными пунктирными линиями.

На спектрограмме фиг. 9 мы видим, что некоторые полосы различных серий Деландра образуют характерные группы полос, лежащих относительно близко друг к другу (эти группы указаны на фиг. 9 фигурными скобками). Легко видеть, что в схеме Деландра (табл. 6) полосы такой группы лежат на линиях, параллельных диагонали, проведенной из верхнего левого в правый нижний угол. Поэтому эти группы называются иногда диагональными группами или сериями. Для полос, которые лежат на самой диагонали, $\nu' = \nu''$. Они содержат в себе 0—0 полосу и продолжаютсЯ в сторону больших длин волн. В случае других серий наблюдается постоянная положительная или отрицательная разность между ν' и ν'' . Полосы каждой такой группы лежат близко одна от другой во многих системах полос испускания (см., например, полосы C_2 и CN на фиг. 7).

¹⁾ Иногда, особенно в более ранних статьях, вместо волновых чисел даются длины волн; однако в этом случае разности не постоянны (см. ниже).

Однако это не всегда имеет место. В спектре N_2 на фиг. 8 диагональные группы обнаруживаются не так ясно, а в полосатом спектре P_2 на фиг. 10 они совсем незаметны.

Тонкая структура. При помощи спектрографов с большей разрешающей силой было найдено, что большинство полос (в спектрах испускания или поглощения) состоит из большого числа отдельных линий, как это показано на фиг. 18—23. Вообще говоря, отдельные линии расположены в полосе совершенно закономерно, но эта закономерность совсем другого рода, чем та, с которой мы имеем дело в мультиплете атомного спектра. В простейшем, часто встречающемся случае наблюдается структура, похожая на структуру полосы CN , показанную на фиг. 18,а. Эта полоса состоит из простой серии линий, которые отстоят друг от друга все дальше, по мере того как увеличивается их расстояние от канта полосы.

В табл. 7 даны волновые числа линий полосы CN , а также разности и разности разностей (вторые разности) последовательных (следующих друг за другом) линий. Как впервые указал Деландр [182], расстояние между соседними линиями увеличивается почти линейно, так как вторая разность постоянна, в пределах точности измерений.

Отсюда следует, что линии можно представить формулой типа

$$\nu = c + dm + em^2, \quad (2.8)$$

где c , d и e — постоянные, а m — целое число, обозначающее номер линий.

Если мы будем давать m как положительные, так и отрицательные значения, выбирая соответствующим образом c и d , то мы можем начать счет ($m=0$) от любой линии. Мы видим, что в одной точке в серии линия отсутствует (ν_0 на фиг. 18). Позднее мы увидим, что удобно считать для этой отсутствующей линии $m=0$ (нулевая линия), т. е. $c = \nu_0$. Это место в полосе называется также нулевым промежутком (или промежуток нулевой линии). Пользуясь такого рода нумерацией в случае CN (см. первый столбец табл. 7), мы получим формулу

$$\nu = 25\,797,85 + 3,848\,m + 0,0675\,m^2. \quad (2.8a)$$

Значения ν , вычисленные по этой формуле¹⁾, приведены в последнем столбце табл. 7 и находятся в прекрасном согласии с наблюдаемыми значениями.

Серия линий, соответствующая положительным значениям m , называется положительной ветвью или ветвью R ; серия же линий, соответствующая отрицательным значениям m , называется отрицательной ветвью или ветвью P . Однако обе эти ветви вместе образуют одну простую серию линий, которая может быть представлена одной и той же формулой.

Когда полоса отненена в сторону больших длин волн, т. е. когда линии расходятся в красную сторону, а не в фиолетовую, как на фиг. 18, а, постоянная e в (2.8) отрицательна. Уравнение (2.8) представляет собой уравнение параболы. На фиг. 24 оно изображено графически для приведенного нами выше примера, причем ν является абсциссой, а m — ординатой.

¹⁾ Коэффициент e при m^2 получается из среднего значения наблюдаемых вторых разностей $\Delta_2\nu$. Легко видеть, что $\Delta_2\nu = 2e$ (см. также стр. 84). Коэффициент d линейного члена мы получаем, например, исходя из того, что разность волновых чисел между линиями с $m=1$ и $m=-1$ равна $2d$. Естественно, приходится допустить, что волновые числа обеих этих линий содержат в себе некоторую ошибку наблюдения. Поэтому, когда значения ν , вычисленные с помощью полученных таким путем коэффициентов, показывают систематическое отклонение от наблюдаемых на опыте значений, мы должны немного изменить коэффициенты. Наиболее практичный способ получения вычисленных значений $\nu_{\text{выч}}$ заключается в вычислении первых разностей $\Delta\nu$ из постоянной второй разности и затем в последовательном прибавлении или вычитании первых разностей, начиная с ν_0 .

Волновые числа линий полосы CN 3883,4 Å

(Вычисление из данных Улера и Петтерсона [3 75])

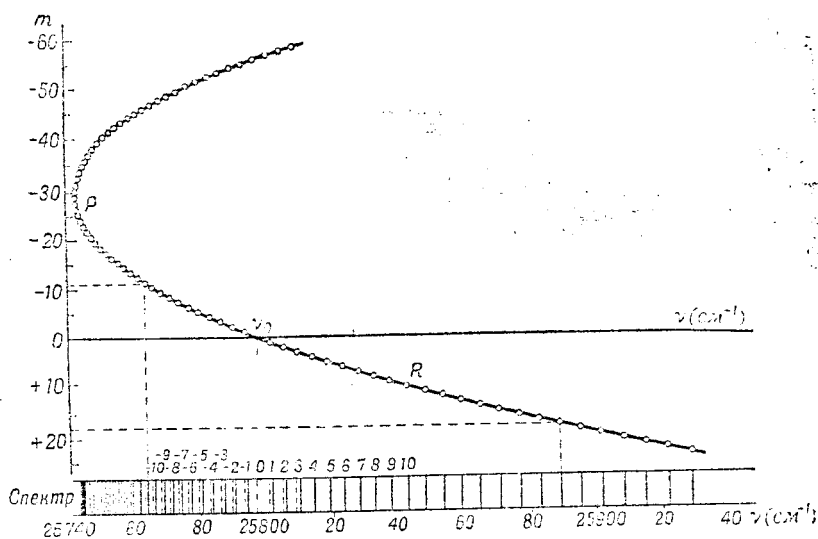
m	$\nu_{\text{набл}} (\text{см}^{-1})$	$\Delta \nu$	$\Delta_2 \nu$	$\nu_{\text{выч}}$ согласно (2.8a)
— 24	25 744,73			25 744,43
— 23	45,34	0,61	0,13	45,11
— 22	46,08	0,74	0,17	45,91
— 21	46,99	0,91	0,12	46,85
— 20	48,02	1,03	0,14	47,92
— 19	49,19	1,17	0,16	49,14
— 18	50,52	1,33	0,13	50,49
— 17	51,98	1,46	0,03	51,98
— 16	53,47	1,49	0,43	53,60
— 15	55,39	1,92	— 0,05	55,35
— 14	57,26	1,87	0,16	57,25
— 13	59,29	2,03	0,15	59,26
— 12	61,47	2,18	0,10	61,42
— 11	63,75	2,28	0,13	63,72
— 10	66,16	2,41	0,15	66,14
— 9	68,72	2,56	0,07	68,71
— 8	71,35	2,63	0,25	71,41
— 7	74,23	2,88	0,08	74,24
— 6	77,19	2,96	0,17	77,21
— 5	80,32	3,13	0,08	80,32
— 4	83,53	3,21	0,16	83,55
— 3	86,90	3,37	0,14	86,93
— 2	90,41	3,51	0,11	90,44
— 1	94,03	3,62		94,07
0				97,85

m	$v_{\text{набл}} (\text{см}^{-1})$	Δv	$\Delta_2 v$	$v_{\text{выч}}$ согласно (2.8a)
+ 1	25 801,81	3,99		25 801,77
+ 2	05,80	4,21	0,22	05,81
+ 3	10,01	4,22	0,01	10,01
+ 4	14,23	4,52	0,30	14,32
+ 5	18,77			18,77
+ 6	(23,68)*			23,37
+ 7	28,06	4,95		28,09
+ 8	33,02	4,95	- 0,01	32,94
+ 9	37,97	5,16	0,21	37,94
+ 10	43,13	5,27	0,11	43,07
+ 11	48,40	5,37	0,10	48,34
+ 12	53,77	5,51	0,14	53,74
+ 13	59,23	5,62	0,11	59,26
+ 14	64,90	5,70	0,03	64,93
+ 15	70,60	6,09	0,39	70,74
+ 16	76,69	6,04	- 0,05	76,68
+ 17	82,73	6,18	0,14	82,75
+ 18	88,91	6,31	0,13	88,96
+ 19	95,22	6,41	0,10	95,30
+ 20	25 901,63	6,63	0,22	25 901,78
+ 21	08,26	6,69	0,06	08,40
+ 22	14,95	6,91	0,22	15,15
+ 23	21,86	6,97	0,05	22,03
+ 24	28,83			29,05

*) Эта линия перекрывается кантом другой полосы.

Впервые такой способ изображения был применен Фортратом, и такая парабола называется поэтому параболой Фортрата. Точки пересечения горизонтальных линий $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ с параболой указаны маленькими кружками. Абсциссы этих точек пересечения дают волновые числа линий. При таком методе изображения мы ясно видим, как образуется кант полосы: линии расположены тем гуще, чем ближе они находятся к вершине параболы. Вершина параболы соответствует канту полосы. Число линий здесь конечное, а отнюдь не бесконечное, как для границы серии в линейчатом спектре.

* Естественно допустить возможность существования линий, соответствующих другой части параболы, лежащей выше вершины (пунктирные линии на фиг. 24). Действительно, на спектрограмме, приведенной



Фиг. 24. Парабола Фортрата для полосы CN 3883 Å (см. фиг. 18).

Схематический спектр внизу изображен на той же самой шкале, что и парабола Фортрата. Соотношение между кривой и спектром указано пунктирными линиями для двух точек ($m = -11$ и $m = +18$). При $m = 0$ линия не наблюдается (линия, изображенная точечным пунктиром).

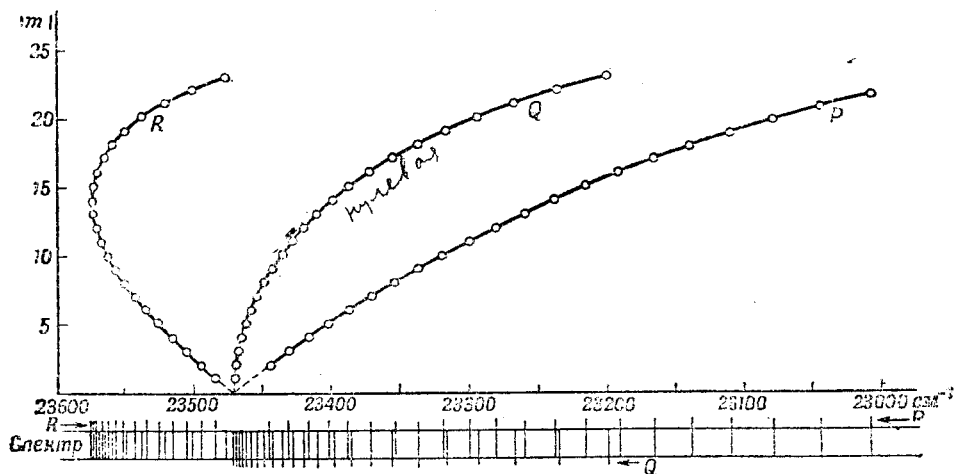
на фиг. 18,б для той же полосы CN (фиг. 18,а), видны такие линии (эти линии указаны пунктиром). Их можно представить точно такой же формулой, как и другие линии. Они соответствуют пунктирной части параболы Фортрата на фиг. 24. Ветвь параболы, образующая кант (в настоящем случае ветвь P), имеет точку поворота в вершине параболы, ее обратный ход можно проследить на некотором расстоянии. Полоса SiH, показанная на фиг. 19, дает еще лучший пример такого поворота ветви (образования канта), так как эта ветвь (в этом случае ветвь R) разрешена почти вплоть до самого канта и кант лежит ближе к нулевой линии. Как видно из фиг. 24, линии ветви, образующей кант, делят промежутки между линиями другой ветви в приблизительно постоянном отношении, величина которого зависит от величины постоянных d и e в (2.8). Может случиться, что линии ветви, имеющей точку поворота, будут почти совпадать с линиями другой ветви.

При большой точности измерений, распространяющихся на высокие значения m , к формуле (2.8) приходится добавлять члены, содержащие m в третьей степени и даже в более высоких степенях (см. гл. IV). Эти члены, однако, всегда малы. Наличие небольших систематических

отклонений наблюдаемых на опыте значений от вычисленных (табл. 7) нужно объяснить именно таким образом.

В полосах многих систем, кроме вышеупомянутых ветвей P и R , имеется также третья ветвь, называемая ветвью Q , или нулевой ветвью. Пример такого случая мы видим на фиг. 20, на которой приведена полоса AlN . Соответствующая диаграмма Фортрата дана на фиг. 25. Линии третьей ветви лежат на параболе, вершина которой лежит почти на оси абсцисс. В формуле для этой ветви квадратичный член совпадает с квадратичным членом для других двух ветвей. В таких случаях полосы часто имеют по два канта, как в случае полосы AlN .

Существуют также полосы с еще большим числом ветвей и соответственно с большим числом кантов. Например, в двух системах полос CO^+



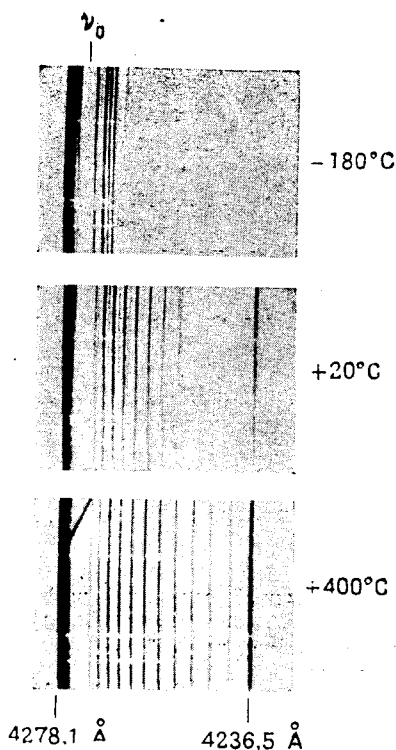
Фиг. 25. Диаграмма Фортрата для полосы AlN фиг. 20.

Здесь параболы Фортрата для всех трех ветвей лежат над осью ν (ординатой служит $|m|$). При отражении от оси ν кривая, изображающая собою ветви P , должна являться продолжением ветви R , как на фиг. 24. Чтобы было легче различать отдельные ветви на схематической спектрограмме внизу, все линии ветвей P и R (кроме линий, соответствующих обратному ходу ветви R) продолжены вверх, а все линии ветви Q — вниз.

(см. фиг. 11) каждая полоса имеет четыре канта, а полоса N_2 (фиг. 22) имеет три (не очень отчетливых) канта. В таких случаях очень часто две или три ветви лежат очень близко друг к другу для больших значений m . На фиг. 22 мы видим, что это имеет место для полосы N_2 . С другой стороны, имеют место также случаи, когда линии ветви, которые являлись одиночными для низких значений m , расщепляются на две или три компоненты для более высоких значений m . Это видно на фиг. 18,б для линий ветви P полосы CN , но еще более яркую иллюстрацию этого явления мы видим в случае полосы NH на фиг. 21. Несмотря на более сложный вид полос, имеющих более трех ветвей, почти во всех случаях отдельные полосы можно представить простой формулой типа формулы (2.8).

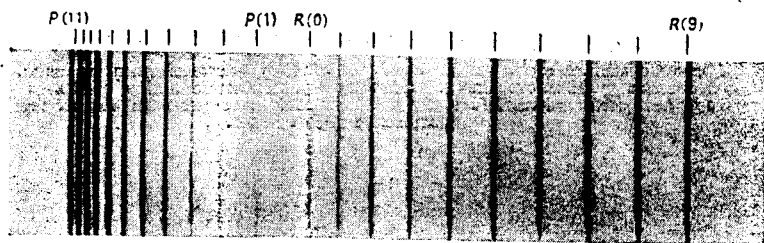
Все полосы одной и той же системы имеют одинаковое число ветвей. Для различных полос системы постоянные d и e только слегка отличаются друг от друга и закономерно меняются от полосы к полосе. Поэтому, как правило, все полосы в системе оттенены в одном и том же направлении.

Было найдено, что многолинейчатые спектры, о которых мы вкратце упоминали выше, возникают от наложения друг на друга полос вышеупомянутого типа, у которых, однако, расстояние между соседними

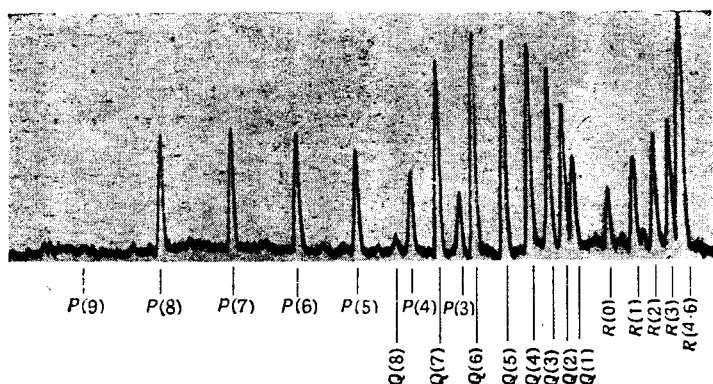


Фиг. 26. Распределение интенсивности в тонкой структуре полосы $N_2^+ \lambda 4278,1 \text{ \AA}$ при -180°C , 20°C и 400°C (безэлектродный разряд).

Ветвь P разрешена не полностью, а ветвь R — полностью. На репродукции слабые линии, лежащие между интенсивными линиями (чередование интенсивности, см. текст), можно видеть только вблизи максимума интенсивности. Кант другой полосы системы лежит при $4236,5 \text{ \AA}$.

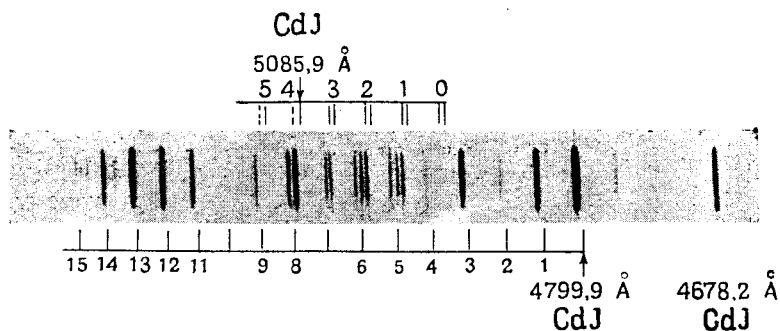


Фиг. 27. Обрыв тонкой структуры полосы $\text{CaH } \lambda 3533,6 \text{ \AA}$ (по Мэлликену [509]). Цифры в скобках представляют собой значения K (см. стр. 184 и далее). Обрыв ветви R происходит при $K=9$, а обрыв ветви P — при $K=11$.



Фиг. 28. Обрыв тонкой структуры полосы $\text{AlH } \lambda 4354 \text{ \AA}'$ (по Бенгтссон-Кнаве и Ридбергу [87]).

Цифры, стоящие индексами при P , R и Q , представляют собой значения J (см. стр. 126). Обрыв ветви P происходит при $J=8$, ветви Q — при $J=7$ и ветви R — при $J=6$.



Фиг. 29. Резонансный спектр Na , (по Брауну [136]).

Две резонансных серии отмечены сверху и снизу указательными линиями. Линии источника указаны стрелками. Пунктирные указательные линии относятся к полосам, которые не наблюдаются вследствие малой интенсивности или же вследствие наложения других полос.

линиями так велико, что различные полосы сильно перекрывают одна другую и отчетливые канты отсутствуют.

В упомянутых нами выше сплошных спектрах испускания или поглощения совершенно не удастся обнаружить тонкой структуры, даже если пользоваться спектральными приборами очень большой разрешающей силы; эти спектры являются истинно сплошными спектрами.

Иногда оказывается, что полосы с неясно выраженными кантами имеют тонкую структуру, совершенно такую же, как и тонкая структура полос с кантами. Единственное различие заключается в том, что e в (2.8) так мало, что сходимость линий очень незначительна, и вследствие этого интенсивность падает до нуля, не доходя до канта. Наблюдаются, однако, полосы, остающиеся совершенно непрерывными даже при наибольшем возможном разрешении. Эти полосы называются диффузными. Особенный интерес представляет собой случай, впервые замеченный В. Анри [299, 300], когда в серии полос поглощения полосы в области больших длин волн имеют резко выраженную тонкую структуру вышеописанного типа, а начиная с некоторого вполне определенного места спектра полосы становятся диффузными. Наблюдаются также случаи, когда тонкую структуру полос еще можно различить, но отдельные линии уже не резки, а расширены (диффузны). Оба эти случая — последний случай и случай, когда полосы становятся совершенно диффузными — имеют место в спектре поглощения S_2 , как это видно, хотя и не очень отчетливо, на фиг. 16 в точках Pr_1 и Pr_2 соответственно.

Распределение интенсивности. Вообще говоря, интенсивность в системе полос, наблюдаемой при испускании, уменьшается более или менее закономерно во всех направлениях от нулевой полосы в схеме Деландра, хотя интенсивность может пройти при этом через один или два максимума. При увеличении времени экспозиции наблюдается все большее и большее число полос системы.

Однако иногда случается, что даже при очень большом времени экспозиции, выше определенного значения ν' (или ν''), никаких полос не появляется; это означает, что в схеме Деландра появляется только определенное число горизонтальных (или вертикальных) рядов. Тогда мы говорим о разрыве системы полос при некотором значении ν' (или ν'').

В спектре поглощения при достаточно низких температурах (часто достаточно низкой является уже комнатная температура) появляется только одна серия с $\nu'' = 0$ (первый вертикальный ряд в схеме кантов табл. 6). Это ясно видно на фиг. 14—16. Все другие полосы рассматриваемой системы, которые могут, например, появиться при испускании, имеют чрезвычайно малые интенсивности при поглощении при низких температурах. В спектре поглощения CO (фиг. 14) можно различать очень слабую серию с $\nu'' \neq 0$ (указана пунктирной линией над спектрограммой). Однако полосы с $\nu'' \neq 0$ прекрасно видны в спектре поглощения при высоких температурах (см. фиг. 13).

Как показывает рассмотрение фиг. 18—23, распределение интенсивности в тонкой структуре полосы нормально имеет такой характер, что интенсивность в ветви сперва растет до максимума, а затем постепенно и закономерно падает. Это показано также на фиг. 26 для полосы λ 4278 так называемой отрицательной группы азота при трех различных температурах. Можно видеть, как сдвигается максимум интенсивности с увеличением температуры (см. гл. IV, раздел 4). В то же время в этом случае можно видеть характерное чередование интенсивностей — слабые и интенсивные линии чередуются между собой. Было найдено, что это явление имеет место только для молекул, содержащих одинаковые ядра.

Аномальное распределение интенсивности в тонкой структуре часто наблюдается тогда, когда мы имеем дело с разрывом в колебательной структуре. Оказывается, что в полосах одной, двух или более серий, имеющих постоянное ν' (или иногда постоянное ν''), ветви внезапно обрываются в определенной точке или происходит внезапное уменьшение интенсивности. Примеры такого явления даны на фиг. 27 (полоса CaH) и на фиг. 28 (полоса AlH). Обрыв имеет место в каждой из двух (в первом случае) или трех (во втором случае) ветвей.

Если возбудить флюоресценцию молекулярного газа, освещая его светом определенной длины волны, например, одной из интенсивных линий ртутной или кадмиевой дуги, то оказывается, что в спектре флюоресценции появляется только одна серия Деландра с определенным ν' , а не все полосы системы, как при возбуждении белым светом. При возбуждении другой длиной волны получается, вообще говоря, другая серия. Если исследовать тонкую структуру таких полос флюоресценции, возбужденных одной линией, то окажется, что они состоят лишь из небольшого числа линий, что было впервые установлено Вудом. В идеальном случае, когда линия источника совпадает только с одной линией поглощения, „полосы“ состоят или только из двух линий, расстояние между которыми приблизительно одинаково для различных полос, или же, иногда, всего лишь из одной линии. Такие серии „полос“ называются резонансными сериями; возбужденный вышеописанным способом спектр называется резонансным спектром. На фиг. 29 приведен пример резонансного спектра Na_2 , возбужденного дугой Cd . Здесь имеется серия дублетов, возбужденная линией $\text{Cd } \lambda 5086$, и серия одиночных линий, возбужденная линией $\text{Cd } \lambda 4800$.

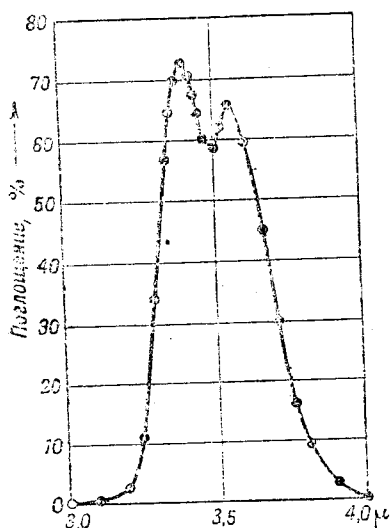
2. СПЕКТРЫ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

В некоторых случаях спектры типа, описанного в разделе 1, наблюдаются также в очень близкой инфракрасной области ($\lambda < 13000 \text{ \AA}$), которая только недавно стала доступна фотографированию. Кроме того, несколько другого рода характерные спектры простой структуры, особенно при больших длинах волн, наблюдаются для многих двухатомных молекул, как, например, для HCl , HBr , CO , NO и др. Удобно различать спектры в близкой инфракрасной области ($\lambda < 20 \mu$) от спектров в далекой инфракрасной области ($\lambda > 20 \mu$). В обоих случаях почти всегда исследуются спектры поглощения. Фотографическое исследование спектральной области при $\lambda > 1,3 \mu$ не было до сих пор возможным. Приходится пользоваться термостолбиками, болометрами, радиомикрометрами или радиометрами. Более подробное описание методов наблюдения дано в [6b, 38, 39, 40 и 577].

Спектры близкой инфракрасной области. Если спектр поглощения в близкой инфракрасной области наблюдается при тонком слое поглощающего газа и при малой дисперсии, то во всей области получается только одна интенсивная полоса поглощения, которая состоит, как это можно видеть при несколько большем разрешении, из двух максимумов, лежащих близко друг к другу (дублет Бьеррума). На фиг. 30 показана такая полоса для HCl . Она лежит в этом случае при $3,46 \mu$. Для HF , HBr , HI и CO соответствующие полосы лежат при $2,52 \mu$, $3,90 \mu$, $4,33 \mu$ и $4,66 \mu$. Подобные полосы не наблюдаются для элементарных молекул N_2 , O_2 , H_2 и т. д. Для этих молекул не существует поглощения во всей инфракрасной области (может быть, за исключением очень близкой инфракрасной области, где в некоторых случаях появляются полосы того типа, о котором шла речь в разделе 1).

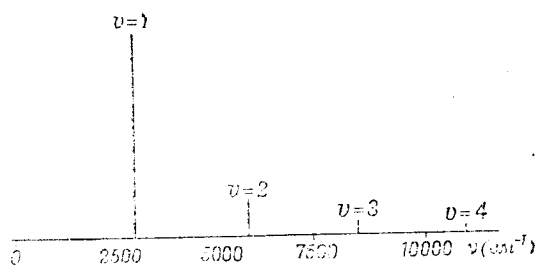
Если наблюдать поглощение в более толстых слоях, то интенсивность поглощения полосы, естественно, будет увеличиваться и появится вторая

полоса такой же формы, гораздо менее интенсивная, чем первая, с приблизительно вдвое меньшей длиной волны или вдвое большей частотой (волновым числом). Если толщину слоя увеличивать еще больше (до нескольких метров при атмосферном давлении), то появится третья, а возможно даже четвертая и пятая полосы, длины волн которых будут равны соответственно одной третьей, одной четвертой и одной пятой части длины волны первой полосы, так что их частоты будут в три, четыре и пять раз больше частоты первой полосы. На фиг. 31 схематически показан полный инфракрасный спектр HCl. На этой диаграмме полосы представлены вертикальными линиями, длины которых



Фиг. 30. Основная полоса поглощения HCl в близкой инфракрасной области (по Бурмейстеру [148]). При данной дисперсии полоса имеет два максимума (дублет Бьеррума). При большей дисперсии мы получаем картину, изображенную на фиг. 32.

дают понятие о соотношении интенсивностей полос. Однако действительное уменьшение интенсивности происходит в десять раз быстрее, чем это показано на диаграмме (т. е. вторая полоса в десять раз, третья — в сто раз, а четвертая — в тысячу раз слабее, чем это показано на диаграмме).



Фиг. 31. Грубая структура инфракрасного спектра HCl (схематическая).

В действительности интенсивность падает в десять раз быстрее, чем это показано на диаграмме (изменением высоты вертикальных линий): т. е. вторая полоса слева в десять раз, третья в сто раз и четвертая в тысячу раз менее интенсивна, чем это соответствует нанесенным на диаграмме высотам вертикальных линий.

Согласно вышесказанному, волновые числа полос можно представить приблизительно выражением $\nu = a\nu$, где $\nu = 1, 2, \dots$. Для большей точности надо добавить небольшую поправку в виде члена, содержащего квадрат ν . Надо написать

$$\nu = a\nu - b\nu^2. \quad (2.9)$$

Для HCl при $a = 2937,30$ и $b = 51,65$ мы получаем значения третьего столбца табл. 8, которые надо сравнить с наблюдаемыми значениями (центра полос) во втором столбце. Мы видим, что имеет место очень хорошее совпадение между волновыми числами, полученными из (2.9) и найденными из эксперимента. Согласно табл. 8 и формуле (2.9), расстояние между соседними полосами (четвертый столбец) медленно уменьшается.

Если пользоваться спектрографами с большой разрешающей силой, то можно видеть, что полосы в близкой инфракрасной области, так же как в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, состоят из некоторого числа отдельных линий, расположение которых подчиняется очень простой закономерности. На фиг. 32 приведен пример кривой поглощения основной полосы HCl, снятой при большой дисперсии (Аймс [354]). На фиг. 33 показана спектрограмма третьей полосы HCl, которая лежит

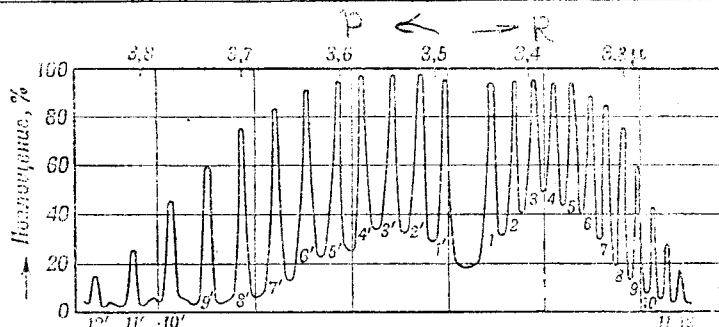
в доступной для фотографирования области. Как можно видеть из фиг. 32, полоса HCl состоит из серии почти равноотстоящих друг от друга линий; однако, так же как и в тех видимых полосах, о которых мы говорили выше, в центре полосы отсутствует одна линия. Отсюда, из этого нулевого промежутка, берут начало две ветви, называемые попрежнему ветвью *P* (идущей в направлении больших длин волн) и ветвью *R* (идущей в направлении меньших длин волн). В табл. 9 даны измеренные волновые числа

Таблица 8

Инфракрасные полосы HCl

Данные этой таблицы относятся к нулевым линиям (см. стр. 84) полос изотопа HCl³⁵. Эти данные взяты из работ Мейера и Леанна [491], Герцберга и Спинкса [318] и Кликса и Эдгардса [158].

ν	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\Delta G_{\text{набл}}$	$\Delta_2 G_{\text{набл}}$
0	(0)	0	2885,9	
1	2885,9	2885,7	2782,1	103,8
2	5668,0	5668,0	2679,0	103,1
3	8347,0	8347,1	2575,7	103,3
4	10922,7	10922,8		



Фиг. 32. Тонкая структура основной полосы поглощения HCl в близкой инфракрасной области (по Аймсу [354]).

Ординаты дают величину поглощения в процентах, вычисленную из отклонений гальванометра. Цифры около отдельных линий представляют собой значения m . Ветвь *P* лежит слева, ветвь *R* — справа.

линий полосы HCl, приведенной на фиг. 32, а также первые и вторые разности. Можно видеть, что первые разности меняются относительно гораздо менее быстро, чем в случае фиолетовой полосы CN, о которой шла речь выше.

Как и прежде, мы можем с большой точностью представить линии полосы формулой (2.8)

$$\nu = c + dm + em^2,$$

где, однако, коэффициент e при квадратичном члене меньше по сравнению с d , чем в случае CN (m опять равно $+1, +2, +3, \dots$ для ветви *R* и $-1, -2, -3, \dots$ для ветви *P*). Пятый столбец табл. 9 дает отклонения наблюдаемых значений от значений, вычисленных по формуле

$$\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,3034 m^2. \quad (2.10)$$

Таблица 9

Тонкая структура линий полосы HCl 3,46 μ (По данным Мейера и Левина [491] для изотопа HCl³⁵)

m	$\nu_{\text{набл}} (m)$	$\Delta\nu (m)$	$\Delta_2\nu(m)$	$\nu_{\text{набл}} - \nu_{\text{выч}} (2-10)$	$\nu_{\text{набл}} - \nu_{\text{выч}} (2-11)$
12	3085,62	12,86		- 3,52	+ 0,31
11	72,76	13,69	- 0,83	- 2,78	+ 0,17
10	59,07	14,19	- 0,50	- 2,26	- 0,04
9	44,88	14,92	- 0,73	- 1,64	- 0,02
8	29,96	15,67	- 0,75	- 1,14	0
7	14,29	16,51	- 0,84	- 0,78	- 0,02
6	2997,78	16,88	- 0,37	- 0,66	- 0,18
5	80,90	17,66	- 0,78	- 0,36	- 0,08
4	63,24	18,43	- 0,77	- 0,11	- 0,03
3	44,89	19,03	- 0,60	- 0,09	- 0,03
2	25,78	19,53	- 0,50	- 0,06	- 0,04
1	06,25			+ 0,08	+ 0,08
0					
- 1	2865,09	21,53		+ 0,07	+ 0,07
- 2	43,56	22,07	- 0,54	+ 0,03	+ 0,01
- 3	21,49	22,71	- 0,64	+ 0,05	- 0,01
- 4	2798,78	22,99	- 0,28	+ 0,04	- 0,10
- 5	75,79	23,76	- 0,77	+ 0,36	+ 0,08
- 6	52,03	24,28	- 0,52	+ 0,49	+ 0,03
- 7	27,75	24,69	- 0,41	+ 0,75	- 0,01
- 8	03,06	25,33	- 0,64	+ 1,17	+ 0,03
- 9	2677,73	25,76	- 0,43	+ 1,60	- 0,02
- 10	51,97	26,23	- 0,47	+ 2,18	- 0,04
- 11	25,74	26,74	- 0,51	+ 2,90	- 0,05
- 12	2599,00			+ 3,71	- 1,12

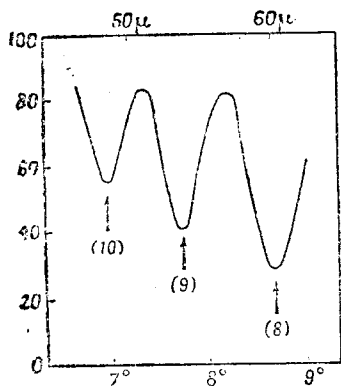
Мы видим, что для $|m| < 8$ согласие между теми и другими значениями очень хорошее. Если мы хотим получить формулу, которая была бы справедлива также и для больших значений m , мы должны,

как и раньше, добавить к (2.8) кубический член gm^3 . В последнем столбце таблицы даны отклонения от формулы

$$\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,3034 m^2 - 0,00222 m^3, \quad (2.11)$$

которая теперь представляет очень хорошо все линии¹⁾.

Третья инфракрасная полоса HCl, спектрограмма которой приведена на фиг. 33 (см. вклейку), состоит из двух полос, накладывающихся одна на другую благодаря наличию двух изотопных молекул HCl³⁵ и HCl³⁷ (см. гл. III, раздел 2). Здесь изменение расстояния между соседними линиями значительно больше. Однако линии этой полосы также могут быть очень точно представлены квадратичной формулой (2.8). Опять может возникнуть необходимость в добавлении небольшого кубического члена.



Фиг. 34. Участок спектра поглощения HCl в далекой инфракрасной области (по Черни [178]). Ординаты дают процент проходящего света. Таким образом, минимумы соответствуют линиям поглощения. Числа в скобках представляют собой значения m . На шкале внизу нанесены отсчеты гальванометра в градусах. Сверху дана шкала длин волн

Спектры далекой инфракрасной области. В области спектра, лежащей дальше 30μ в сторону больших длин волн, для каждого из галогидных соединений водорода наблюдается простая серия максимумов поглощения. На фиг. 34 изображено несколько таких максимумов для случая HCl, согласно измерениям Черни [178]. На шкале волновых чисел максимумы расположены приблизительно на одном и том же расстоянии друг от друга и могут быть очень хорошо представлены формулой

$$\nu = f_0 m, \quad (2.12)$$

где f_0 — постоянная, характерная для данного газа, а m — целое число. Волновые числа, соответствующие максимумам, являются, таким образом, в очень хорошем приближении, кратными постоянной f_0 . В случае HCl для первого наблюдаемого максимума $m=4$, а для следующих максимумов $m=6, \dots, 11$. Максимумы, соответствующие меньшим значениям m (так же как и $m=5$), вероятно, существуют, но лежат вне исследуемой области. Во всяком случае, мы видим, что структура этой серии максимумов поглощения чрезвычайно проста. Конечно, и здесь с помощью более точных измерений также можно показать, что полосы не находятся друг от друга на точно одинаковом расстоянии. Однако изменение в расстоянии очень мало по сравнению с самим расстоянием. В табл. 10 даны для HCl наблюдаемые волновые числа и расстояния между ними, а также волновые числа, вычисленные для $f_0 = 20,68$. Небольшое систематическое расхождение между наблюдаемыми и вычисленными значениями можно очень легко учесть членом третьей степени (квадратичный член здесь отсутствует), и таким образом точная формула будет иметь вид

$$\nu = fm - gm^3, \quad (2.13)$$

где g очень мало по сравнению с f . Последний столбец табл. 10 содержит

¹⁾ При вычислении значения $\nu_{\text{выч}}$ согласно (2.11) или (2.10), обычно более удобно исходить из постоянной третьей или второй разности ($3g$ и $2e$ соответственно) и вычислять значения, находя последовательно вторую и первую разности. Это удобнее, чем вычислять каждый член формулы непосредственно.

Таблица 10

Спектр поглощения HCl в далекой инфракрасной области
(по Черни [178])

m	$\nu_{\text{набл}}$	$\Delta\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}} = f \cdot m$	$\nu_{\text{выч}} = fm - gm^3$
1			20,68	20,79
2			41,36	41,57
3			62,04	62,33
4	83,03	} (41,27)	82,72	83,06
5			103,40	103,75
6	124,30		124,08	124,39
		20,73		
7	145,03	20,48	144,76	144,98
		20,35		
8	165,51		165,44	165,50
		20,52		
9	185,86		186,12	185,94
		20,12		
10	206,38		206,80	206,30
11	226,50		227,48	226,55

значения, вычисленные при $f = 20,79$ и $g = 0,0016$. Мы видим, что эти вычисленные значения согласуются со значениями, полученными в результате наблюдений, с точностью до $0,1 \text{ см}^{-1}$.

До настоящего времени такие простые спектры в далекой инфракрасной области наблюдались только для галоидных соединений водорода. Из теории следует (см. гл. III), что для других молекул, например, для CO, они должны лежать в области значительно больших длин волн, где исследования очень затруднительны и до сих пор поэтому еще не были проведены¹⁾.

3. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Природа комбинационного рассеяния. При прохождении параллельного пучка света через газ, жидкость или прозрачное твердое тело небольшая часть этого света рассеивается во всех направлениях. Поэтому пучок света можно видеть сбоку (эффект Тиндала). Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны; синий свет рассеивается гораздо больше, чем красный.

Если падающий свет имеет дискретный линейчатый спектр и мы исследуем спектр рассеянного света, то оказывается, что рассеянный свет содержит те же самые частоты, как и падающий свет, от которого он происходит. Это рассеяние называется релеевским рассеянием. Если при снятии спектрограммы рассеянного света сильно переэкспонировать линии, идентичные с линиями спектра самого источника света, то на

¹⁾ В недавнее время, благодаря развитию радиотехники ультракоротких волн, трудности исследования далеких инфракрасных спектров в значительной мере удалось преодолеть. Первой двухатомной молекулой, далекий инфракрасный спектр которой был изучен с помощью радиотехнической методики, была молекула JCl [929], [920]. (Прим. ред.).

спектрограмме можно обнаружить новые слабые линии, которых не было в спектре источника. Это явление было впервые замечено Раманом и Кришной и независимо от них Ландсбергом и Мандельштамом.

Сравнение волновых чисел этих новых линий с волновыми числами наиболее интенсивных линий падающего света (или релеевскими линиями) показывает, что каждая линия спектра источника сопровождается одной или несколькими слабыми линиями (спектр комбинационного рассеяния). При этом смещения (в см^{-1}) линий комбинационного рассеяния по отношению к линиям спектра источника не зависят от частоты последних. Если пользоваться другим источником света с другим спектром, то при том же самом рассеивающем веществе получают другие линии комбинационного рассеяния. Однако смещение этих линий по отношению к линиям источника остается тем же самым.

Для различных рассеивающих веществ смещения имеют различную величину. Таким образом комбинационные смещения характеризуют само рассеивающее вещество. Объяснение этого явления будет дано в гл. III, разделе 1 d.

В дальнейшем мы рассмотрим несколько подробнее это явление для того случая, когда роль рассеивающего вещества играют двухатомные газы.

Большие комбинационные смещения. Если для наблюдений применять спектрограф с малой дисперсией, то для данного двухатомного газа можно найти только одно относительно большое комбинационное смещение, т. е. для каждой линии источника можно найти только одну линию комбинационного рассеяния в области больших длин волн. На фиг. 35 показана спектрограмма для случая HCl. В табл. 11 приведены наблюдаемые комбинационные смещения для некоторых двухатомных

Таблица 11

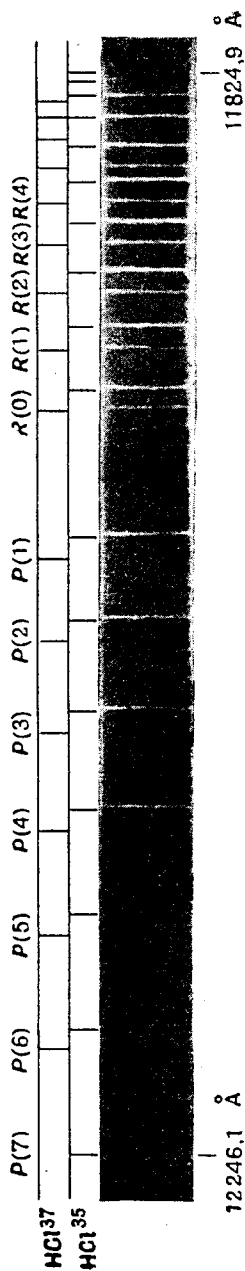
Большие комбинационные смещения и инфракрасные частоты двухатомных газов

Газ	Комбинационное смещение $\Delta\nu$ (см^{-1})	Инфракрасная частота ν_0 (см^{-1})	Ссылки
HCl	2886,0	2885,9	[720]
HBr	2558	2559,3	[611], [563]
HJ	2233	2330,1	[611], [531]
NO	1877	1879 **)	[101]
CO	2145	2144,0	[68], [643]
H ₂	4160,2 *)		[662]
N ₂	2330,7		[578]
O ₂	1554,7		[578]

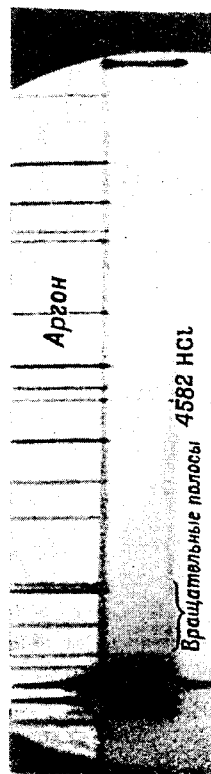
*) Приписывается переходу $J=0 \rightarrow J=0$ (см. стр. 86).

**) Не особенно точное значение. Оно взято из кривой поглощения Сноу, Роулинса и Райдила [642].

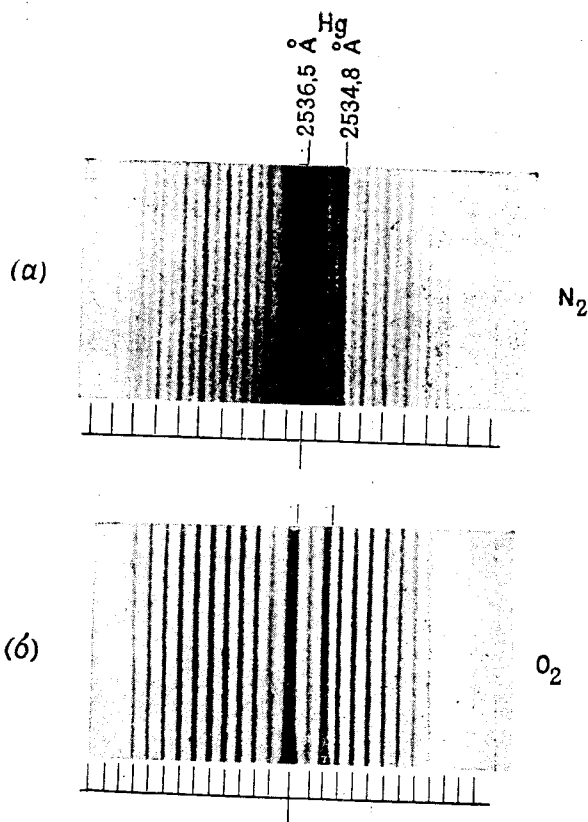
газов. Третий столбец содержит частоты главных инфракрасных полос рассматриваемых газов. Мы видим, что для данного газа комбинационные смещения точно совпадают с частотами главных полос в близкой инфракрасной области в тех пределах, в которых те и другие удалось наблюдать. Поэтому в этих случаях комбинационный спектр можно рассматривать как инфракрасный спектр, сдвинутый в более доступную для наблюдений видимую или ультрафиолетовую область. Надо, однако,



Фиг. 33. Тонкая структура полосы 3—0 HCl (по Гердбергу и Спинку [318]).
Цифры в скобках представляют собой значения J нижнего состояния (см. стр. 82).



Фиг. 35. Спектр комбинационного рассеяния HCl (по Вуду и Динке [720]).
Сверху для сравнения показан спектр аргона, внизу — спектр ртути, рассеянный газом HCl. Сильно перекспонированная линия слева представляет собой линию Hg 4358 Å, которая возбуждает слабую комбинационную линию 4582 Å, а также слабые комбинационные линии малого смещения (вращательная полоса; см. стр. 68). У края справа видна линия Hg 4916 Å.



Фиг. 36. Спектр комбинационного рассеяния (а) N_2 и (б) O_2 ; малые комбинационные смещения, возбуждаемые линией Hg 2536,5 Å (по Разетти [579]).

Линия источника (длинная указательная линия) не так сильно переэкспонирована в случае (б), так как прежде чем попасть на фотопластинку она почти полностью поглощается парами Hg. Сравнительно сильная линия справа от линии источника, перекрывающаяся линией комбинационного рассеяния, является линией Hg 2534,8 Å. Дисперсия увеличенной спектрограммы примерно равна 0,37 Å/мм.

заметить, что линии комбинационного рассеяния наблюдаются также и для элементарных молекул H_2 , N_2 и O_2 , у которых инфракрасный спектр отсутствует.

Малые комбинационные смещения. Если наблюдать спектры комбинационного рассеяния при большей дисперсии, то оказывается, что кроме вышеупомянутых линий, которые при этом часто становятся несколько шире, т. е. больше напоминают полосу, появляется простая серия равноотстоящих линий в непосредственной близости от каждой линии спектра источника и по обе стороны от них. Пример такого спектра мы видим на фиг. 35 для случая HCl , когда эти линии расположены довольно далеко друг от друга. На фиг. 36 приведены такие линии комбинационного рассеяния, полученные при большей дисперсии для N_2 и O_2 . Расстояние этих линий от линии источника много меньше, чем в случае ранее упоминавшихся линий комбинационного рассеяния.

Таблица 12

Малые комбинационные смещения для случая HCl
(по Вуду и Дикке [720])

m	$\Delta\nu_{\text{набл}}$	$\Delta(\Delta\nu)$	$\Delta\nu_{\text{выч}}$
2	+ 143,8	39,5	145,7
3	+ 183,3		187,4
4	+ 232,2		229,0
1	— 101,1	41,6	104,1
2	— 142,7	44,8	145,7
3	— 187,5	41,9	187,4
4	— 229,4	41,6	229,0
5	— 271,0	41,9	270,7
6	— 312,9	40,0	312,3
7	— 353,0		353,9

В табл. 12 указаны наблюдаемые смещения от линии источника для случая HCl . Из этой таблицы можно видеть, что расстояния между соседними линиями (столбец 3) приблизительно постоянны. Смещения линий по обе стороны от линии источника можно с хорошим приближением представить следующей формулой:

$$\Delta\nu = \pm \left(\frac{3}{2} p + pm \right), \quad (2.14)$$

где p — постоянное расстояние между двумя соседними линиями, а m принимает целые значения, которые даны в первом столбце табл. 12¹⁾.

¹⁾ Можно было бы пользоваться также формулой $\Delta\nu = \pm \left(\frac{1}{2} p + pm \right)$ или $\Delta\nu = \pm \left(\frac{5}{2} p + pm \right)$, изменив соответствующим образом нумерацию. Однако (2.14) имеет то преимущество, что, например, для N_2 (см. фиг. 36) первая линия с обеих сто-

Значения, вычисленные при $p = 41,64$, приведены в последнем столбце. Согласно между вычисленными и наблюдаемыми значениями очень хорошее. Если имеется небольшое отклонение, то его можно устранить добавлением кубического члена, совершенно аналогично тому, как это делалось в случае спектров далекой инфракрасной области (см. стр. 46). Следует отметить тот удивительный факт, что постоянное расстояние p соседних линий приблизительно вдвое больше расстояния соседних максимумов в далеком, инфракрасном спектре. Например, для HCl $p = 41,64$, тогда как f_0 равно $20,68 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что малые комбинационные смещения соответствуют далекому, тогда как большие комбинационные смещения — близкому инфракрасному спектру.

Интенсивность этих комбинационных линий сначала слегка увеличивается при удалении от линии источника, а затем опять уменьшается с увеличением m . Для N_2 , кроме того, имеет также место ясно выраженное чередование интенсивностей, как это можно видеть на фиг. 36. Интенсивные и слабые линии чередуются между собой.

В одном случае комбинационных полос большого смещения, а именно в случае H_2 , также наблюдается тонкая структура того же типа, как для малых комбинационных смещений. Однако мы не будем здесь вдаваться в дальнейшие подробности (см. гл. III).

рон линии возбуждения будет в этом случае иметь $m = 0$. Для HCl эти линии не видны из-за переэкспонированной линии источника. Тем не менее, на основе дальнейших теоретических рассуждений, нельзя сомневаться в том, что эти линии имеют место и в случае HCl

ВРАЩЕНИЕ И КОЛЕБАНИЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ, ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ И СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

1. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ИНФРАКРАСНЫХ И КОМБИНАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ЖЕСТКОГО РОТАТОРА И ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Когда мы сравниваем инфракрасные молекулярные спектры (см. фиг. 31—34) с атомными спектрами, например, со спектром атома H (фиг. 6), мы сразу видим, что даже в качественном отношении они существенным образом отличаются одни от других. В обоих случаях имеются серии линий или полос. Однако в то время как для атомов расстояние между линиями серии быстро уменьшается (серия Ридберга), для инфракрасных молекулярных спектров оно приблизительно постоянно. Поэтому нельзя надеяться на то, что мы сможем объяснить эти инфракрасные молекулярные спектры с помощью той же самой модели, которой мы пользуемся для атомных спектров, — а именно, стационарными состояниями электрона, вращающегося вокруг ядра, и других, более близких к ядру электронов, — мы должны искать какие-то другие модели.

Действительно, для двухатомной молекулы возможны еще два рода движения, которые не имеют места для атомов, и эти два рода движения надо рассматривать как возможные причины возникновения спектров совершенно другого типа: во-первых, молекула может вращаться как целое вокруг оси, проходящей через центр тяжести и перпендикулярной к прямой, соединяющей ядра (межядерная ось), и, во-вторых, атомы могут колебаться один относительно другого. Мы должны теперь определить, какого типа спектр должен иметь место на основе квантовой теории для такой вращающейся и колеблющейся системы, и сравнить этот спектр с наблюдаемыми на опыте инфракрасными спектрами, чтобы найти, каким путем эти спектры получаются. К тому же это поможет нам прийти к определенным выводам относительно структуры молекул.

а) Жесткий ротатор

Молекула как жесткий ротатор. Мы начнем с рассмотрения простейшей возможной модели вращающейся молекулы, так называемой гантельной модели (фиг. 37). Рассмотрим два атома с массами m_1 и m_2 , причем будем считать их материальными точками, закрепленными на расстоянии r одна от другой на концах невесомого жесткого стержня. При этом мы пренебрегаем, с одной стороны, конечными размерами атомов и, с другой, — тем фактом, что в действительности атомы не связаны жестко друг с другом и их взаимное расстояние может меняться под влиянием их вращения. Мы вполне справедливо можем пренебречь первым фактором, так как масса атома практически сосредоточена в ядре, радиус которого всего лишь $\sim 10^{-12}$ см, тогда как расстояние между ядрами в молекуле имеет порядок величины 10^{-8} см (см. ниже). Позднее мы увидим, что и вторым фактором тоже можно в первом приближении с полным правом пренебречь.

В классической механике энергия вращения твердого тела дается выражением

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{P^2}{2I}; \quad (3.1)$$

здесь ω — угловая скорость вращения, т. е.

$$\omega = 2\pi \nu_{\text{вр}}, \quad (3.2)$$

где $\nu_{\text{вр}}$ — число оборотов в секунду (частота [вращения]); I представляет собой момент инерции системы относительно оси вращения ($I = \sum m_i r_i^2$) и $P = I\omega$ — момент количества движения системы. Конечно, для системы, изолированной в пространстве, ось вращения проходит через центр тяжести.

Фиг. 37. Гантельная* модель двухатомной молекулы.

Согласно (3.1), энергия вращения существенным образом зависит от момента инерции. Для гантельной модели

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2,$$

где

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (3.3)$$

представляют собой расстояния масс m_1 и m_2 от центра тяжести и r — расстояние между этими массами (см. фиг. 37). Подстановка дает

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2, \quad (3.4)$$

т. е. момент инерции такой же, как момент инерции материальной точки с массой μ , находящейся на расстоянии r от оси, где

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \quad (3.5)$$

μ называется приведенной массой молекулы.

Таким образом, вместо того чтобы рассматривать вращение гантели, мы можем рассмотреть вращение одной материальной точки с массой μ , находящейся на определенном расстоянии r от оси вращения. Такая система называется простым жестким ротатором.

Уровни энергии. Чтобы определить, каковы будут, согласно квантовой теории, возможные энергетические состояния такого жесткого ротатора, мы должны решить соответствующее уравнение Шредингера (1.12). Мы должны подставить в это уравнение $m = \mu$ и $V = 0$. Вторую подстановку мы производим потому, что с вращением не будет связано никакой потенциальной энергии до тех пор, пока ротатор можно будет рассматривать как совершенно жесткий. Таким образом, мы получаем уравнение

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0. \quad (3.6)$$

Это уравнение имеет сравнительно простое решение (см., например, Зоммерфельд [16]), которое мы здесь не приводим. В результате получается, что решения ψ , однозначные, конечные, непрерывные и исчезающие

на бесконечности, имеются только для определенных значений E именно, для собственных значений

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I}, \quad (3.7)$$

где вращательное квантовое число J может принимать целые значения 0, 1, 2, ... Таким образом, мы имеем серию дискретных энергетических уровней, энергия которых растет приблизительно пропорционально квадрату J (фиг. 38).

Если мы сравним формулу (3.7) с классической формулой (3.1), то увидим, что классический момент количества движения системы в квантовом состоянии J будет равен

$$P = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{\hbar}{2\pi} J. \quad (3.8)$$

Более подробное вычисление показывает, что эта формула для момента системы остается справедливой и в квантовой механике. Так же как и для атома, момент может здесь принимать только дискретные значения (3.8). Таким образом, вращательное квантовое число J дает приблизительно момент количества движения в единицах $\hbar/2\pi$. В дальнейшем мы будем пользоваться квантовыми числами, напечатанными жирным шрифтом, как символами для соответствующих моментов. Таким образом, через J мы будем обозначать вектор момента количества движения, величина которого равна $\sqrt{J(J+1)} (\hbar/2\pi) \approx J(\hbar/2\pi)$.

Поскольку возможными являются только некоторые дискретные значения энергии и момента количества движения жесткого ротатора, то отсюда следует, что возможны только некоторые частоты вращения. Так как по классической теории момент $P = I\omega$, то угловая скорость равна [см. (3.8)]

$$\omega = \frac{\hbar}{2\pi I} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{\hbar}{2\pi I} J.$$

Поэтому, согласно (3.2), частота вращения равна

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{\hbar}{4\pi^2 I} \sqrt{J(J+1)} \approx \frac{\hbar}{4\pi^2 I} J. \quad (3.9)$$

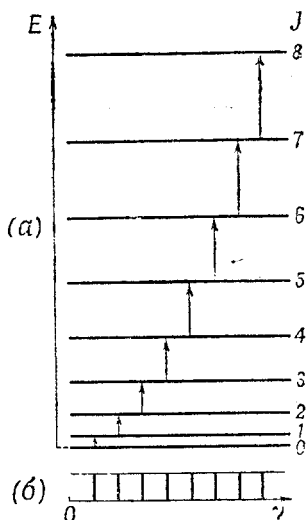
Таким образом, частота вращения растет с увеличением J приблизительно линейно.

Надо заметить, что частоту вращения можно определить только с помощью классической формулы $P = I\omega$. В квантовой механике она не имеет, строго говоря, вполне определенного смысла.

По старой квантовой теории момент количества движения точно равен $J(\hbar/2\pi)$, и поэтому, согласно (3.1), энергия ротатора

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J^2. \quad (3.10)$$

Как мы увидим ниже, данные опыта говорят в пользу выражения (3.7), полученного на основе волновой механики.



Фиг. 38. Уровни энергии и инфракрасные переходы жесткого ротатора.

(а) — диаграмма уровней энергии, (б) — спектр жесткого ротатора (схематический).

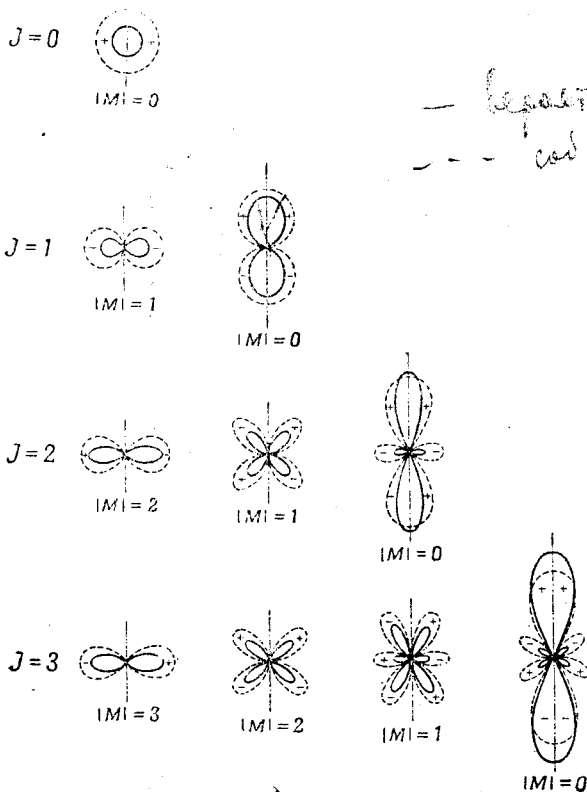
Собственные функции. Собственными функциями ψ_r жесткого ротатора являются так называемые поверхностные гармоники. Они представляют собой точно такие же функции, как те, которые дают зависимость от направления собственных функций атома водорода (см. А. А), а именно (отбрасывая постоянный множитель):

$$\psi_r = P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\varphi}, \quad (3.11)$$

где φ — азимут относительно заданной оси (оси z); θ — угол с этой осью, M — второе квантовое число, принимающее значения

$$M = J, (J-1), (J-2), \dots, -J. \quad (3.12)$$

Оно в точности соответствует магнитному квантовому числу для атомов. $P_J^{|M|}(\cos \theta)$ представляет собой функцию угла θ , так называемую присоединенную шаровую функцию (см., например, Зоммерфельд [16]). Пунктирные кривые на фиг. 39 показывают



Фиг. 39. Собственные функции (кривые, изображенные пунктиром) и распределение вероятности (кривые, изображенные сплошной линией) для ротатора в состояниях $J=0, 1, 2, 3$.

Значение собственной функции и распределение плотности вероятности, соответствующие данной ориентации ротатора, откладываются на полярной диаграмме от средней точки каждой диаграммы в рассматриваемом направлении. Здесь показаны сечения пространственных полярных диаграмм. Все диаграммы построены в одинаковом масштабе.

изменение собственных функций (3.11) в плоскости ($\varphi=0$ и $\varphi=180^\circ$ соответственно) для $J=0, 1, 2$ и 3. Значение функции откладывается от начала координат во всех направлениях в плоскости рисунка. В каждой петле указан знак функции.

Вероятность того, что система ориентирована в направлении θ , равняется

$$\psi_r \psi_r^* = [P_J^{|M|}(\cos \theta)]^2. \quad (3.13)$$

Так как $\psi_r \psi_r^*$ не зависит от φ , то распределение вероятности обладает осевой

симметрией вращения относительно заданной оси. Зависимость ψ, ψ^* от угла θ показана на фиг. 39 сплошными кривыми. Мы видим, что для $J=0$ все направления одинаково вероятны, тогда как с увеличением J появляются все более и более резко выраженные преимущественные направления. Для $|M|=J$ при увеличении J картина медленно приближается к классической картине вращения вокруг оси z , т. е. наиболее вероятные значения θ лежат вблизи 90° .

Спектр. Согласно классической электродинамике, внутримолекулярное движение приводит к излучению только в том случае, если с ним связан переменный дипольный момент. В случае жесткого ротатора излучение может быть вызвано вращающейся материальной точкой, обладающей зарядом или связанной с постоянным дипольным моментом, который лежит в направлении перпендикуляра, опущенного из материальной точки на ось вращения. Последняя альтернатива имеет место для всех молекул, которые состоят из неодинаковых атомов, так как для них центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, вследствие чего имеется постоянный дипольный момент. Во время вращения компонента диполя в заданном направлении меняется периодически с частотой, равной частоте вращения, т. е., согласно классической теории, должна излучаться частота $\nu_{\text{вр}}$. В случае молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, диполь отсутствует, и поэтому излучение не имеет места. Также только при наличии постоянного дипольного момента может происходить поглощение инфракрасной частоты, в результате которого возникает вращение системы или же ускоряется уже имеющееся вращение. По классической теории, спектр поглощения или испускания ротатора должен быть сплошным, так как $\nu_{\text{вр}}$ может принимать любое значение.

Согласно квантовой теории, испускание имеет место при переходе от высшего уровня к низшему, тогда как поглощение соответствующего кванта света вызывает переход от низшего уровня к высшему. Волновое число испущенной или поглощенной линии равняется, согласно (1.6),

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}, \quad (3.14)$$

где E' и E'' — вращательные энергии (3.7) в верхнем и нижнем состояниях соответственно. (В дальнейшем величины, связанные с верхним состоянием, будем обозначать одним штрихом, а связанные с нижним — двумя штрихами.) $E/hc = F(J)$ представляет собой вращательный терм ¹⁾ (в см^{-1}), который, согласно (3.7), определяется выражением

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (3.15)$$

где константа

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (3.16)$$

называется константой вращения. С точностью до постоянного множителя эта величина обратна величине момента инерции.

Мы можем теперь переписать (3.14) в следующем виде:

$$\nu = F(J') - F(J'') = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1). \quad (3.17)$$

Чтобы вычислить частоту, которая испускается или поглощается в действительности, нужно знать правило отбора для квантового числа J . Согласно гл. I, раздел 2, правило отбора получается из исследования

¹⁾ Надо отметить, что здесь в определении значений термов отсутствует знак минус, в противоположность тому, что мы имеем для атомов (см. стр. 18).

интеграла (1.16), в котором $\mathbf{p}$ представляет собой дипольный момент, а вместо ψ подставляются собственные функции ротатора. Так как компоненты $\mathbf{p}$ в этом случае просто пропорциональны соответствующим координатам ротатора, то сразу убеждаемся, что интегралы (1.16) исчезают, за исключением того случая, когда дипольный момент отличен от нуля, т. е. испускание или поглощение будет иметь место тогда, когда дипольный момент не равен нулю, в согласии с результатами классической теории. Кроме того, более подробное вычисление (см. Зоммерфельд [16]) показывает, что если интегралы не исчезают, то мы должны иметь

$$J' = J'' \pm 1, \text{ т. е. } \Delta J = J' - J'' = \pm 1. \quad (3.18)$$

Таким образом, квантовое число J может меняться только на единицу.

При нашем выборе обозначений мы здесь имеем $J' > J''$ (так как J' относится к верхнему состоянию), и поэтому надо учитывать только $\Delta J = 1$. Следовательно, для испущенных или поглощенных линий ротатора получаем

$$\nu = F(J'' + 1) - F(J'') = B(J'' + 1)(J'' + 2) - BJ''(J'' + 1) = 2B(J'' + 1),$$

где J'' может принимать все целые значения, 0, 1, 2, ... В дальнейшем для простоты мы будем писать J вместо J'' , когда будем иметь дело со значением J для низшего состояния, так что

$$\nu = 2B(J + 1); \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.19)$$

Таким образом, спектр простого жесткого ротатора состоит из серии равноотстоящих линий. Первая из них ($J = 0$) лежит при $2B$, а расстояние между последующими линиями также равно $2B$. Соответствующие переходы указаны на фиг. 38; спектр схематически изображен на нижней части рисунка. Сравнение этого теоретического спектра с экспериментом будет произведено в подразделе с).

Согласно (3.9) и (3.16), частота вращения равна

$$\nu_{\text{вр}} = c 2B \sqrt{J(J+1)} \approx c 2BJ, \quad (3.20)$$

т. е. частота вращения в данном состоянии ротатора приблизительно равна частоте линии, для которой это состояние является верхним состоянием.

Если вместо выражения (3.7), полученного для энергии ротатора на основе волновой механики, пользоваться формулой (3.10) старой квантовой теории, то легко найти, что волновые числа спектральных линий поглощения будут определяться выражением

$$\nu = 2BJ + B. \quad (3.21)$$

Отсюда следует, что первая линия должна была бы лежать при $\nu = B$, а не при $\nu = 2B$. Однако наблюдаемое на опыте расположение линий таково, каким оно должно быть согласно волновой механике.

б) Гармонический осциллятор

Молекула как гармонический осциллятор. Простейшее возможное допущение, которое мы можем сделать относительно характера колебания молекулы, это то, что мы имеем дело с гармоническим (синусоидальной формы) колебанием двух атомов одного относительно другого, причем атомы рассматриваются как материальные точки. Такое движение двух атомов можно легко свести к гармоническому колебанию одной материальной точки относительно положения равновесия, т. е. к модели гармонического осциллятора.

По классической механике, гармонический осциллятор можно определить как материальную точку массы m , на которую действует сила F , пропорциональная расстоянию x от положения равновесия, т. е.

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (3.22)$$

Коэффициент пропорциональности k называется силовой постоянной. Хорошо известное решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu_{\text{кол}} t + \varphi), \quad (3.23)$$

где частота колебаний

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (3.24)$$

что можно сейчас же проверить подстановкой в (3.22), и где x_0 — амплитуда колебания, а φ — фазовая постоянная, зависящая от начальных условий.

Так как сила всегда представляет собой отрицательную производную потенциальной энергии V , то из выражения $F = -kx$ следует, что для гармонического осциллятора

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 m \nu_{\text{кол}}^2 x^2. \quad (3.25)$$

Мы можем поэтому определить гармонический осциллятор как систему, потенциальная энергия которой пропорциональна квадрату расстояния от ее положения равновесия; иными словами, кривая потенциальной энергии в этом случае представляет собой параболу (пунктирная кривая на фиг. 40).

Можно считать, по крайней мере приближенно, что сила, с которой оба атома молекулы действуют друг на друга, когда они выведены из положения равновесия, пропорциональна смещению. Если допустить, что это соотношение не приближенное, а точное, то отсюда сразу следует, что атомы в молекуле будут испытывать гармонические колебания, если их вывести из положения равновесия и предоставить затем самим себе. Для первого атома с массой m мы имеем (согласно закону Ньютона: масса $\times$ ускорение = силе):

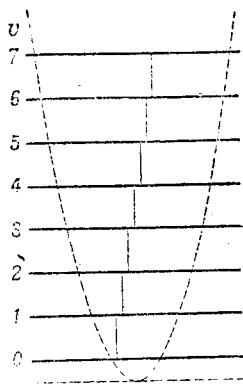
$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_e),$$

и соответственно для второго атома с массой m_2 :

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e).$$

Здесь r_1 и r_2 — расстояния обоих атомов от центра тяжести (см. фиг. 37), r — расстояние между атомами в данный момент и r_e — расстояние в положении равновесия. Пользуясь выражением (3.3), из обоих уравнений получаем

$$\frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e),$$



Фиг. 40. Потенциальная кривая, уровни энергии и инфракрасные переходы гармонического осциллятора.

Короткие вертикальные линии, изображающие переходы, сдвинуты относительно друг друга в горизонтальном направлении только из соображений наглядности. Абсциссой пунктирной кривой служит смещение от положения равновесия (от минимума).

или если, согласно (3.5), ввести приведенную массу μ и заменить r под знаком дифференциала через $(r - r_e)$ (что допустимо, так как r_e постоянно),

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e). \quad (3.26)$$

Это уравнение идентично общему уравнению (3.22) для гармонического осциллятора с той разницей, что x заменено разностью $(r - r_e)$ — смещением от положения равновесия. Таким образом, мы свели колебания двух атомов молекулы к колебанию одной материальной точки массы μ , причем амплитуда этого колебания равна амплитуде изменения расстояния между ядрами в молекуле.

Из (3.26) и (3.24) непосредственно следует, что классическая колебательная частота молекулы равна

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (3.27)$$

В то время как для ротатора по классической теории могут иметь место любые частоты вращения, в последнем случае, даже с точки зрения классической теории, возможна только одна частота колебаний, величина которой зависит от двух атомных масс и силовой константы. Однако по классической теории амплитуда, а следовательно, и энергия этого колебания могут принимать любое произвольное значение.

Уровни энергии. Согласно квантовой механике, колебания двух-атомной молекулы также можно свести к колебаниям гармонического осциллятора с массой μ (см., например, Крониг [31]). Мы будем теперь характеризовать гармонический осциллятор его потенциальной энергией (3.25); подставим выражение последней в уравнение Шредингера (1.12), тогда получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0. \quad (3.28)$$

Анализ этого уравнения показывает, что его решения, которые однозначны, конечны и непрерывны и исчезают на бесконечности, существуют не для всех значений E , а только для тех, которые удовлетворяют условию

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.29)$$

где колебательное квантовое число v может принимать только целые значения 0, 1, 2, ... Значения (3.29) представляют собой единственно возможные значения энергии, допускаемые квантовой теорией для гармонического осциллятора, а следовательно также и для молекулы, совершающей гармонические колебания. Эти значения равны величине $h\nu_{\text{кол}}$, умноженной на полуцелые числа, причем $\nu_{\text{кол}}$ — частота колебания осциллятора, вычисленная по (3.27), т. е. по классической теории. Иногда говорят также о полуцелых колебательных квантах. Диаграмма уровней энергии гармонического осциллятора приведена на фиг. 40. В согласии с вышесказанным, она состоит из серии равноотстоящих линий.

Надо специально отметить, что (в противоположность ротатору) для состояния с наиболее низкой энергией $v = 0$ энергия не равна нулю, а равна $E(0) = \frac{1}{2} h\nu_{\text{кол}}$. Таким образом, даже в самом низком колебательном состоянии имеется колебательная энергия, которая называется энергией нулевого состояния.

Согласно старой квантовой теории, энергия гармонического осциллятора равняется $h\nu_{\text{кол}}\nu$. Таким образом, если не учитывать постоянной энергии нулевого состояния, уровни энергии, полученные на основе квантовой механики, такие же, как и соответствующие старой квантовой теории.

При переходе от значений энергий к значениям термов (разделив на hc) для колебательных термов получим

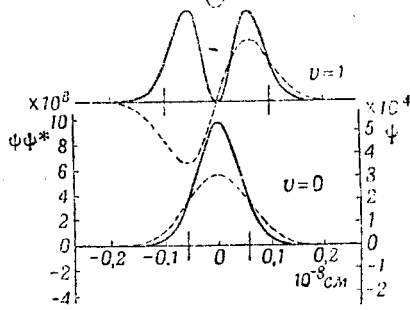
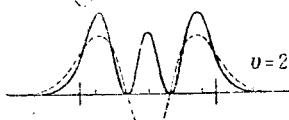
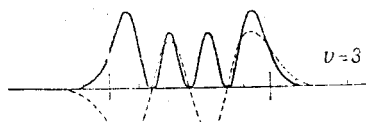
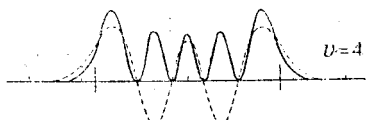
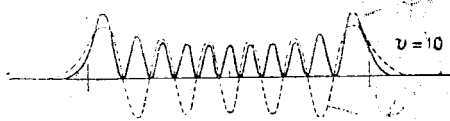
$$G(\nu) = \frac{E(\nu)}{hc} = \frac{\nu_{\text{кол}}}{c} \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (3.30)$$

В спектроскопии молекул $\nu_{\text{кол}}/c$ обычно обозначается через ω , т. е.

$$G(\nu) = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (3.31)$$

ω — колебательная частота, измеряемая в см^{-1} . Действительное число колебаний в секунду больше этой величины в c раз.

Собственные функции. Не углубляясь в подробности вычисления, мы приводим на фиг. 41 в виде пунктирных кривых колебательные собственные функции ψ_ν , полученные из (3.28) для $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ и 10. Сплошными кривыми показаны кривые распределения плотности вероятности $\psi_\nu \psi_\nu^* = |\psi_\nu|^2$. Амплитуда соответствующего классического колебательного движения получается из пересечения кривой потенциальной энергии (пунктирная кривая фиг. 40) с соответствующим уровнем энергии, так как, с классической точки зрения, точками возврата являются те положения, при которых вся полная энергия превращается в потенциальную энергию. Эти классические точки возврата указаны на фиг. 41 вертикальными черточками на оси абсцисс. Можно видеть, что, согласно волновой механике, распределение плотности вероятности существенно отличается от нуля как раз в классической области колебаний, однако плотность вероятности не равна нулю и за пределами этой области, а уменьшается экспоненциально. С точки зрения классической теории, осциллятор большую часть времени остается в точках возврата, а согласно волновой механике при $\nu \neq 0$ на кривой распределения вероятности вблизи каждой классической точки возврата существует широкий максимум, лежащий несколько ближе к середине. Кроме этого, согласно волновой механике, для $\nu > 1$ между двумя внешними максимумами лежат другие максимумы,



Фиг. 41. Собственные функции (пунктирные кривые) и распределение плотности вероятности (сплошные кривые) гармонического осциллятора для $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ и 10.

Абсциссы представляют собой смещения от положения равновесия в 10^{-8} см . Шкалы абсцисс и ординат во всех случаях одинаковы. Они указаны только в последнем случае ($\nu = 0$). Функции построены для $\mu_A = 10$ и $\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$. Для других значений μ_A и ω функции получаются путем изменения шкалы (см. текст).

для которых не существует классической аналогии. Особенно важное значение имеет кривая распределения плотности вероятности для самого низкого колебательного состояния. Здесь в наибольшей степени проявляется различие между классическим движением и плотностью вероятности, получающейся по волновой механике: вместо двух точек возврата здесь имеется только один максимум в середине.

Конечно, по классической теории, самое низкое состояние осциллятора это то, при котором система покоится и которое соответствует минимуму потенциальной кривой (фиг. 40). Согласно квантовой теории, такое состояние противоречит принципу неопределенности Гейзенберга, так как положение и скорость были бы тогда точно известны.

Кривые на фиг. 41 изображены для случая $\mu_A = 10$, $\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$ (μ_A — приведенная масса в единицах атомного веса). Соответствующие кривые для других случаев можно получить, изменяя шкалу на оси абсцисс обратно пропорционально $\sqrt{\mu_A \omega}$.

В согласии с тем, что было сказано выше, мы не можем в волновой механике говорить о собственном колебательном движении с определенной частотой $\nu_{\text{кол}}$, как не можем говорить об электронных орбитах в атомах. Можно дать лишь распределение вероятности для положения (и импульса; см. ниже). В квантовой механике $\nu_{\text{кол}}$ имеет только формальное значение, а именно, значение константы $(1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$. Когда мы будем говорить в дальнейшем о колебательной частоте, мы будем всегда подразумевать эту константу, представляющую собой ту частоту, которую имела бы система при классическом движении (см. ниже).

Колебательное квантовое число ν дает число узлов соответствующей собственной функции (т. е. число нулевых значений, фиг. 41).

Математическое выражение собственной функции имеет следующий вид:

$$\psi_{\text{кол}} = N_\nu e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} H_\nu(\sqrt{\alpha} x). \quad (3.32)$$

Здесь N_ν — нормировочный множитель, $\alpha = 2\pi\mu_{\text{кол}}\omega/h$ и $H_\nu(\sqrt{\alpha} x)$ — так называемый полином Эрмита ν -й степени. Следовательно, распределение вероятности для состояния $\nu = 0$ дается выражением

$$\psi_0^2 = N_0^2 e^{-\alpha x^2} \quad (3.33)$$

(так как $H_0(\sqrt{\alpha} x) = 1$), т. е. представляет собой простую функцию распределения ошибок Гаусса.

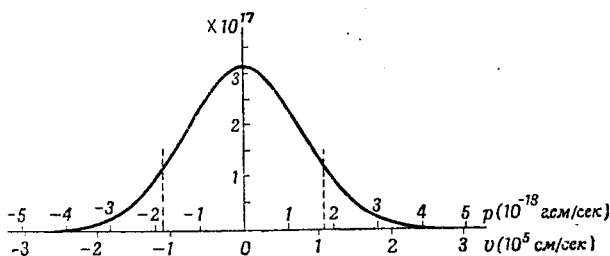
На фиг. 42 изображено распределение вероятности для момента (т. е. также и для скорости) для состояния $\nu = 0$, полученное на основе волновой механики. Эта кривая показывает, что, в противоречие с классической теорией, скорость в этом наиболее низком состоянии не всегда равна нулю; поэтому энергия тоже не равна нулю, и, следовательно, существует некоторая энергия нулевого состояния. Две кривые для распределения вероятности положения и импульса для случая $\nu = 0$ дают минимальную неопределенность положения и импульса (или скорости), которая совместима с принципом неопределенности Гейзенберга.

Как и для $\nu = 0$, кривые распределения импульса при $\nu > 0$ имеют ту же самую форму, как и соответствующие кривые распределения вероятности положения, с той разницей, что значение ординат и абсцисс меняется (см. Эльзассер [205]). Поэтому нет необходимости здесь опять воспроизводить эти кривые.

По классической теории, время, в течение которого осциллятор совершает переход от одной точки возврата до другой, равно половине периода, т. е. равно $1/2\nu_{\text{кол}}$. Квантовая механика не дает точных значений ни для скоростей, ни для точек возврата. Но мы можем из интервала скоростей на фиг. 42 (или из соответствующих кривых для $\nu \neq 0$) видеть, что среднее время, нужное осциллятору для того, чтобы пройти подпадающийся оценке интервал возможных значений x , будет порядка $1/2\nu_{\text{кол}}$. Таким образом, мы можем рассматривать $\nu_{\text{кол}}$ в квантовой теории как некую среднюю колебательную частоту.

Спектр. Если молекула в состоянии равновесия обладает дипольным моментом, как это всегда имеет место в случае молекул, состоящих из неодинаковых атомов, то этот дипольный момент, вообще говоря, меняется с изменением междядерного расстояния. Точнее, дипольный момент будет в первом приближении меняться линейно с изменением $(r - r_e)$. Другими словами, дипольный момент меняется с частотой, равной частоте механического колебания. По классической электродинамике это привело бы к излучению частоты $\nu_{\text{кол}}$. Обратно, осциллятор пришел бы в колебание путем поглощения частоты $\nu_{\text{кол}}$.

По квантовой теории, испускание излучения имеет место в результате перехода осциллятора от более высокого к более низкому состоянию,



Фиг. 42. Распределение вероятности для импульса (скорости) в состоянии $v = 0$ гармонического осциллятора.

На верхней шкале абсцисс откладываются значения импульса, на нижней — значения скорости. На шкале ординат откладывается вероятность импульса. Пунктирные вертикальные линии дают максимальный классический момент (скорость), соответствующий прохождению осциллятора через положение равновесия.

Кривая построена для $\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$ и $\mu_d = 10$.

а поглощение имеет место при обратном процессе. Волновое число испущенного или поглощенного света будет при этом равно

$$\nu = G(v') - G(v''). \quad (3.34)$$

Однако, как и для жесткого ротатора, возможны только те переходы между двумя уровнями, для которых интеграл $\int p \psi_{v'}(x) \psi_{v''}^*(x) dx$ не исчезает. Как и раньше, в этом выражении x представляет собой смещение осциллятора от положения равновесия, т. е. $r - r_e$ для молекулы, $\psi_{v'}$ и $\psi_{v''}$ — собственные функции верхнего и нижнего состояний и p — дипольный момент, который изменяется линейно в зависимости от x . Поэтому, если отбросить постоянный множитель, интеграл окажется равным

$$\int x \psi_{v'}(x) \psi_{v''}^*(x) dx.$$

Более подробное вычисление показывает (см. Зоммерфельд [16]), что этот интеграл отличен от нуля только тогда, когда v' и v'' отличаются между собой на единицу; другими словами, существует следующее правило отбора для колебательного квантового числа гармонического осциллятора:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.35)$$

Пользуясь (3.31), получим

$$\nu = G(v + 1) - G(v) = \omega, \quad (3.36)$$

т. е. как по классической, так и по квантовой теории частота излучаемого света равна частоте осциллятора ($\nu_{\text{хол}} = c\omega$). При этом несущественно, какое значение ν соответствует начальному состоянию. Разрешенные переходы указаны на фиг. 40 вертикальными линиями. Из фиг. 40 видно, что они все дают одну и ту же частоту.

Забегая вперед, здесь, пожалуй, следует заметить, что в том случае, когда система не представляет собой в точности гармонический осциллятор, при $\Delta\nu > 1$ также могут иметь место переходы, хотя и очень слабые, тогда как для ротатора правило отбора (3.18) строго соблюдается даже тогда, когда система отклоняется от модели жесткого ротатора.

Для молекулы, состоящей из одинаковых атомов (N_2 , O_2 , ...), дипольный момент p всегда равен нулю, и поэтому переходы между различными колебательными уровнями не имеют места; инфракрасное испускание или поглощение отсутствуют¹⁾.

с) Сравнение с наблюдаемым на опыте инфракрасным спектром

Если мы сравним теоретические результаты, полученные для спектров жесткого ротатора и гармонического осциллятора с наблюдаемым спектром поглощения галоидных соединений водорода (фиг. 31 и 34), то приходим к следующим выводам. Так как спектр в далекой инфракрасной области состоит из серии равноотстоящих (приблизительно) линий, то, очевидно, он возникает вследствие вращения молекулы вокруг оси, проходящей через центр тяжести и перпендикулярной к прямой, соединяющей ядра, причем молекула ведет себя примерно так же, как жесткий ротатор (вращательный спектр). С другой стороны, так как спектр в близкой инфракрасной области состоит в основном из одной очень интенсивной линии (полосы), то отсюда следует, что он обязан своим происхождением колебанию молекулы, которая ведет себя приблизительно так же, как гармонический осциллятор (колебательный спектр). Возникновение слабых полос с двойной и тройной частотой связано, по видимому, с теми отклонениями, которыми поведение колеблющейся молекулы отличается от поведения гармонического осциллятора.

Такая интерпретация инфракрасных спектров подтверждается большим количеством экспериментов. Проверим ее правильность на одном простом примере.

Для HCl расстояние между линиями в далекой инфракрасной области спектра равно $20,68 \text{ см}^{-1}$ [эмпирическая константа f_0 в (2.12), см. фиг. 34]. Если этот спектр представляет собой вращательный спектр, то число $20,68 \text{ см}^{-1}$ должно равняться $2B$, т. е. $B = 10,34 \text{ см}^{-1}$ [см. (3.19)]. Отсюда следует, согласно (3.16), что момент инерции молекулы HCl равен $I = 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, откуда, если воспользоваться приведенной массой $\mu = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, в свою очередь следует, что меядерное расстояние $r = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Это значение как раз такого порядка, какого надо ожидать на основе значений атомного и молекулярного радиусов, полученных из измерений вязкости газов и структуры кристаллов. Мы можем поэтому считать доказанным, что далекий инфракрасный спектр представляет собой вращательный спектр. Из значения вращательной константы B , согласно (3.20), получаем значения частот в квантовых состоя-

¹⁾ Это справедливо только для дипольного излучения. При квадрупольном излучении может существовать конечная вероятность перехода, хотя она и будет чрезвычайно мала (см. Герцберг [315] и Джемс и Кулидж [362]; см. также стр. 208)

ниях $J=1, 2, 3$ и 4 : $8,7$; $15,2$; $21,5$ и $27,8 \cdot 10^{11}$ сек.⁻¹. Периоды вращения представляют собой величины, обратные этим значениям, т. е. $1,15$; $0,66$; $0,46$ и $0,36 \cdot 10^{-12}$ сек. соответственно.

В близкой инфракрасной области спектра HCl имеет одну интенсивную полосу при $2885,9$ см.⁻¹ (см. стр. 42). Если мы имеем здесь дело с колебательным спектром, то, согласно (3.36), $\omega = 2885,9$. Это означает, что колебательная частота равна $\nu_{\text{кол}} = \omega c = 8,65 \cdot 10^{13}$ сек.⁻¹, т. е. примерно в сто раз больше, чем вращательная частота. Период колебания равен $1,17 \cdot 10^{-14}$ сек. Из $\nu_{\text{кол}}$ и из (3.27) получаем, что силовая константа равна $k = 4,806 \cdot 10^5$ дин·см.⁻¹.

Если мы воспользуемся (3.25), чтобы вычислить энергию, нужную для того, чтобы увеличить расстояние между ядрами на $1 \text{ \AA}$, то получим значение $\sim 14 \text{ eV}$, порядок величины которого соответствует энергии, освобождающейся при химических реакциях. Поэтому вполне возможно интерпретировать близкий инфракрасный спектр, как колебательный спектр.

Интерпретируя инфракрасный спектр поглощения, мы можем также попытаться объяснить далекий инфракрасный спектр, как колебательный спектр, а близкий инфракрасный — как вращательный. Не говоря уже о том, что на основе такого допущения очень трудно было бы объяснить структуру спектра, мы получили бы ядерные расстояния в десять раз меньшие, чем известные значения атомных и молекулярных радиусов (см. выше), а силовая константа не соответствовала бы прочности химической связи.

Вышеприведенные рассуждения в применении к инфракрасным спектрам других молекул дали подобные же результаты. Рассмотрение комбинационных спектров (см. ниже) подтверждает интерпретацию далеких и близких инфракрасных спектров как вращательных и колебательных спектров соответственно.

Если мы будем считать такое объяснение правильным, то можем с большой точностью определить положение вращательных и колебательных уровней из наблюдаемого спектра молекулы. Из далекого инфракрасного спектра молекулы мы получим момент инерции, расстояние между ядрами и вращательную частоту молекулы, а из ее близкого инфракрасного спектра — колебательную частоту и силовую константу. Особенно важное значение при этом имеет определение междядерного расстояния в молекулах, так как с помощью молекулярных спектров эти расстояния могут быть получены более точно, чем каким-либо другим методом.

Вращательные спектры были измерены лишь для очень небольшого числа молекул. Однако мы опишем позднее другие методы, которые позволяют нам получить вращательные уровни (и при этом расстояние между ядрами) из спектров в близкой инфракрасной и в видимой и ультрафиолетовой областях.

д) Комбинационный спектр жесткого ротатора и гармонического осциллятора

Как мы видели (стр. 47), явление комбинационного рассеяния заключается в смещении частоты света, рассеиваемого газами (или жидкостями или твердыми телами), причем величина смещения характеризует рассматриваемое рассеивающее вещество.

Классическая теория рассеяния света и комбинационного рассеяния. Если атом или молекулу поместить в электрическое поле напряженностью F , то в системе индуцируется электрический дипольный момент P , центр тяжести положительных зарядов

передвинется на небольшое расстояние в одном направлении, а центр тяжести отрицательных зарядов передвинется в противоположном направлении. Результирующий дипольный момент пропорционален полю, т. е.

$$P = \alpha F, \quad (3.37)$$

где α называется поляризуемостью.

В общем случае величина индуцированного дипольного момента зависит от ориентации системы в поле. Например, для двухатомной молекулы поле, лежащее вдоль междужерной оси, индуцирует дипольный момент, величина которого, очевидно, отлична от величины дипольного момента, который индуцируется полем, направленным под прямым углом к оси. Если мы выберем систему координат так, чтобы ось z совпадала с осью симметрии молекулы, то, по соображениям симметрии,

$$P_x = \alpha_{xx} F_x, \quad P_y = \alpha_{yy} F_y, \quad P_z = \alpha_{zz} F_z, \quad (3.38)$$

т. е. если направление поля совпадает с одним из аксиальных направлений, то возникающий под действием поля дипольный момент также будет лежать в направлении данной оси. Для двухатомной молекулы $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, так как направление x нельзя отличить от направления y . Если F не лежит в одном из аксиальных направлений, то направление P не будет, вообще говоря, совпадать с направлением F . Однако в каждом случае величина P пропорциональна величине F [см. уравнение (3.37)]. Более детальное вычисление показывает, что коэффициент пропорциональности α , отложенный в различных направлениях от начала координат, дает эллипсоид, так называемый эллипсоид поляризуемости. Для двухатомных молекул он представляет собой эллипсоид вращения, осью которого является прямая, соединяющая ядра.

Если на атом или молекулу падает световая волна с частотой ν' , то мы будем иметь переменное электрическое поле

$$F = F_0 \sin 2\pi\nu't, \quad (3.39)$$

где t — время. Это поле создает переменный дипольный момент, вызывающий испускание света такой же частоты, как и частота падающего света. Это так называемое релеевское рассеяние, которым объясняется явление дисперсии и эффект Тиндаля. Для видимого и ультрафиолетового падающего света существенным является только движение электронов под действием переменного электрического поля, так как в результате этого движения и создается дипольный момент, тогда как ядра не могут испытывать быстрых колебаний.

Если расстояние между ядрами меняется, то, очевидно, должна меняться и поляризуемость, хотя бы и незначительно. Кроме того, из вышесказанного следует, что поляризуемость зависит от ориентации молекулы в поле. Таким образом, и колебание, и вращение молекулы связано с изменением поляризуемости, т. е. с изменением амплитуды индуцированного дипольного момента. Для колебания мы можем в первом приближении написать:

$$\alpha = \alpha_{0v} + \alpha_{1v} \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t, \quad (3.40)$$

где α_{0v} — поляризуемость в положении равновесия, а α_{1v} — амплитуда изменения поляризуемости во время колебания ($\alpha_{1v} \ll \alpha_{0v}$). Соответственно, для вращения имеем

$$\alpha = \alpha_{0r} + \alpha_{1r} \sin 2\pi\nu_{\text{вр}} t, \quad (3.41)$$

где α_{0r} — средняя поляризуемость и α_{1r} — амплитуда изменения поляризуемости при вращении вокруг рассматриваемой оси вращения.

Частота, с которой изменяется поляризуемость во время вращения, в два раза больше вращательной частоты [коэффициент 2 перед $\nu_{\text{вр}}$ в (3.41)], так как поляризуемость одна и та же для противоположных направлений.

Согласно (3.37), (3.39) и (3.40), индуцированный дипольный момент для колебания равен

$$P_v = \alpha_{0v} F_0 \sin 2\pi\nu't + \alpha_{1v} F_0 \sin 2\pi\nu't \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t, \quad (3.42)$$

а для вращения, согласно (3.37), (3.39) и (3.41),

$$P_r = \alpha_{0r} F_0 \sin 2\pi\nu't + \alpha_{1r} F_0 \sin 2\pi\nu't \sin 2\pi\nu_{\text{вр}} t. \quad (3.43)$$

Отсюда, пользуясь хорошо известными тригонометрическими формулами, мы получаем

$$P_v = \alpha_{0v} F_0 \sin 2\pi\nu't + \frac{1}{2} \alpha_{1v} F_0 [\cos 2\pi(\nu' - \nu_{\text{кол}}) t - \cos 2\pi(\nu' + \nu_{\text{кол}}) t] \quad (3.44)$$

и

$$P_r = \alpha_{0r} F_0 \sin 2\pi \nu' t + \frac{1}{2} \alpha_{1r} F_0 [\cos 2\pi (\nu' - \nu_{\text{вр}}) t - \cos 2\pi (\nu' + \nu_{\text{вр}}) t]. \quad (3.45)$$

Таким образом, если примем во внимание малое изменение α для колебания и вращения молекулы, то мы найдем, что индуцированный дипольный момент будет меняться не только с частотой ν' падающего света, но также и с частотами $\nu' - \nu_{\text{код}}$ и $\nu' + \nu_{\text{код}}$ и с частотами $\nu' - 2\nu_{\text{вр}}$ и $\nu' + 2\nu_{\text{вр}}$. Следовательно, согласно классической теории, мы должны ожидать, что в спектре рассеянного света с каждой стороны несмещенной линии будет находиться смещенная линия — в случае осциллятора на расстоянии $\nu_{\text{код}}$, а в случае ротатора на расстоянии $2\nu_{\text{вр}}$.

Однако в то время как $\nu_{\text{код}}$ имеет определенное значение, $\nu_{\text{вр}}$ может принимать любое значение. Поэтому в случае ротатора мы должны ожидать, что по обе стороны от несмещенной линии будет лежать сплошной спектр. Интенсивности смещенных линий (квадраты амплитуды), согласно (3.44) и (3.45), значительно меньше, чем интенсивности несмещенных линий. Эти интенсивности должны быть одинаковы для обеих компонент: интенсивность компоненты, смещенной в сторону больших длин волн, должна быть равна интенсивности компоненты, смещенной в сторону меньших длин волн. В случае колебания интенсивности должны также зависеть от амплитуды колебаний.

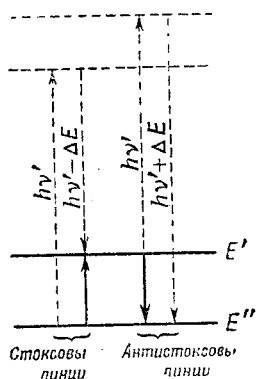
Таким образом, комбинационное рассеяние должно иметь место даже и по классической теории, а именно, в спектре рассеянного света должны наблюдаться смещенные частоты. Однако мы здесь не имеем согласия в количественном отношении. Мы знаем из опытных данных, что в случае двухатомных молекул сплошной комбинационный спектр не имеет места и, кроме того, для больших смещений (колебательный эффект) наблюдаются только длинноволновые компоненты, а компоненты, соответствующие малым длинам волн, которые должны были бы иметь, согласно (3.44), такую же интенсивность, отсутствуют.

Квантовая теория комбинационного рассеяния. Квантовая теория дает следующее объяснение комбинационного рассеяния: когда падающий световой квант $h\nu'$ сталкивается с молекулой, он может испытать упругое или неупругое рассеяние. В первом случае его энергия и его частота не изменятся (релеевское рассеяние). Во втором случае он может отдать часть своей энергии рассеивающей системе или, наоборот, получить от нее энергию. Естественно, что квант света может отдать системе или получить от нее только такие количества энергии, которые равны разностям энергий между стационарными состояниями системы. Пусть $\Delta E = E' - E''$ представляет собой такую разность энергий. Тогда, если система находится вначале в состоянии E'' , она может перейти в состояние E' при рассеянии светового кванта, получив от него энергию ΔE . Таким образом, после рассеяния энергия светового кванта станет равной $h\nu' - \Delta E$. Если же, напротив, система находилась сначала в состоянии E' и перешла в результате рассеяния в состояние E'' , то энергия светового кванта после рассеяния будет равна $h\nu' + \Delta E$. Частота рассеянного светового кванта равна энергии, деленной на h , т. е. в спектре рассеянного света появляются, наряду со смещенной частотой ν' , частоты $\nu' - (\Delta E/h)$ и $\nu' + (\Delta E/h)$. В некоторых случаях ΔE может принимать несколько различных значений. Если производить измерения в волновых числах, то комбинационные смещения дадут непосредственно разности энергии системы в см^{-1} . Комбинационные линии, смещенные в сторону больших длин волн, называются также *стоксовыми* линиями, а комбинационные линии, смещенные в сторону меньших длин волн, — *антистоксовыми* линиями¹⁾.

¹⁾ Эта терминология имеет следующее происхождение: по закону Стокса частота света флуоресценции всегда меньше или, по крайней мере, равна частоте падающего света. Стоксовыми линиями флуоресценции называются те, которые соответствуют закону Стокса, а антистоксовыми — те, которые противоречат ему. Такая же терминология принята и для явления комбинационного рассеяния, несмотря на его отличие от явления флуоресценции (см. стр. 66).

На фиг. 43 дана диаграмма уровней энергии, иллюстрирующая явление рассеяния света. Уровни, указанные пунктиром, не соответствуют любым возможным энергетическим состояниям системы, а дают лишь энергию кванта света по отношению к начальному состоянию.

Элементарный процесс, лежащий в основе комбинационного рассеяния, очевидно, отличается от процесса флюоресценции. В последнем процессе падающий квант света полностью поглощается и система переходит в возбужденное состояние, из которого она может перейти в другие, более низкие состояния только по истечении некоторого промежутка времени (среднее время жизни). Правда, результат обоих явлений в сущности тот же самый: появляется квант света, частота которого отлична от частоты падающего кванта, и молекула переходит на более высокий или более низкий уровень энергии. Но существенное различие состоит в том, что комбинационное рассеяние может иметь место для любой частоты падающего света (явление рассеяния света), тогда как флюоресценция может иметь место только для частот поглощения. Вследствие этого структура комбинационного спектра совершенно иная, чем структура спектра флюоресценции.



Фиг. 43. Квантово-механическое истолкование эффекта комбинационного рассеяния.

Стрелки, проведенные сплошными линиями, соответствуют тем переходам, которые действительно имеют место в рассматриваемой системе.

При более детальном рассмотрении явления комбинационного рассеяния надо прибегать к квантовомеханической аналогии переменного дипольного момента, создаваемого падающим излучением (см. гл. I), т. е.

$$\begin{aligned}(P_x)_{nm} &= F_x \int \alpha_{xx} \psi_n \psi_m^* d\tau, \\ (P_y)_{nm} &= F_y \int \alpha_{yy} \psi_n \psi_m^* d\tau, \\ (P_z)_{nm} &= F_z \int \alpha_{zz} \psi_n \psi_m^* d\tau.\end{aligned}\quad (3.46)$$

Здесь n и m — квантовые числа двух различных состояний системы с собственными функциями ψ_n и ψ_m .

Все матричные элементы (3.46), взятые для всех возможных комбинаций n и m , представляют собой момент рассеяния [сравнить с классическим выражением (3.38)]. Если для данной пары значений n и m , по крайней мере, одна из величин (3.46) отлична от нуля, то это значит, что под влиянием падающего света может иметь место переход от n к m с одновременным изменением энергии рассеянного кванта света. Для $n = m$ получается несмещенная частота (релеевское рассеяние).

Если поляризуемость α системы (такой, как осциллятор или ротатор) постоянна (не зависит от колебания или вращения), то ее можно вынести за знак интеграла в (3.46). Вследствие ортогональности собственных функций, все интегралы при этом равны нулю, за исключением случая $m = n$, т. е. когда α постоянна, комбинационное рассеяние отсутствует, и имеется только релеевское рассеяние, в согласии с результатами классической теории. Переход от одного состояния к другому и комбинационное смещение могут при этом иметь место только тогда, когда поляризуемость меняется во время рассматриваемого процесса (т. е. во время колебания или вращения).

Колебательный комбинационный спектр. В случае комбинационного рассеяния гармонического осциллятора существует то же самое правило отбора, что и для инфракрасного спектра, а именно,

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.47)$$

Это значит, что может иметь место только переход в соседнее колебательное состояние. Таким образом, комбинационный спектр состоит

из одной стоксовой и одной антистоксовой линий, смещенных на величину

$$|\Delta\nu| = G(\nu + 1) - G(\nu) = \omega \quad (3.48)$$

с каждой стороны основной линии. Однако при обычных температурах большинство молекул находится в самом низком состоянии ($\nu = 0$) и только чрезвычайно малая часть их находится в состоянии с $\nu = 1$ (см. стр. 90). Поэтому интенсивность стоксовой комбинационной линии, которая соответствует переходу $0 \rightarrow 1$, гораздо больше интенсивности антистоксовой линии, соответствующей переходу $1 \rightarrow 0$. Этот факт вполне согласуется с экспериментом, если рассматривать комбинационные линии с большим смещением (см. фиг. 35) как колебательные комбинационные линии. Во всех исследованных до сих пор случаях соответствующая линия, смещенная в сторону меньших длин волн, была так слаба, что ее не удавалось наблюдать.

Ранее мы видели, что интенсивные полосы в близкой инфракрасной области спектра возникают в результате перехода $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, т. е. того самого перехода, который имеет место в колебательном комбинационном рассеянии. Этим объясняется согласие между величинами больших комбинационных смещений и частот интенсивных полос в близкой инфракрасной области (см. табл. 11).

Особенно важным является тот факт, что возникновение комбинационного рассеяния, как колебательного, так и вращательного, совершенно не зависит от наличия постоянного дипольного момента. Таким образом, колебательное рассеяние может иметь место также и в случае молекул, не имеющих инфракрасного спектра.

Для осциллятора движение зависит только от одной координаты, которую мы обозначим через q . Согласно нашим предыдущим рассуждениям, поляризуемость также зависит от этой координаты. В первом приближении эта зависимость является линейной, так что мы можем написать:

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^1 q. \quad (3.49)$$

Это выражение переходит в (3.40) с α_0 вместо $\alpha_{0\nu}$, если мы введем классическое выражение для q , а именно $q = q_0 \sin 2\pi\nu_{\text{кол}} t$. Если подставим (3.49) в (3.46), заменив в то же время n и m через ν' и ν'' , получим:

$$(P_x)_{\nu'\nu''} = F_x \alpha_{xx}^0 \int \psi_{\nu'}(q) \psi_{\nu''}^*(q) dq + F_x \alpha_{xx}^1 \int q \psi_{\nu'}(q) \psi_{\nu''}^*(q) dq. \quad (3.50)$$

Вследствие ортогональности собственных функций первый интеграл не равен нулю только при $\nu' = \nu''$, т. е. он дает несмещенную частоту [соответствующую первому члену в (3.44)]. Второй член содержит тот же самый интеграл, с которым мы имели дело при рассмотрении инфракрасного спектра осциллятора. Он отличен от нуля только при $\Delta\nu = \pm 1$. Таким образом, этот член дает смещенные линии. В то же время уравнение (3.50) ясно показывает, что смещенные частоты появляются только тогда, когда α^1 не равно нулю, т. е. когда поляризуемость меняется во время колебания. Чем больше α^1 , т. е. чем более чувствительна поляризуемость к изменениям расстояния между ядрами, тем больше интенсивность линий комбинационного спектра.

Вращательный комбинационный спектр. В то время как для осциллятора одно и то же правило отбора справедливо и для комбинационного рассеяния, и для инфракрасного спектра, для ротатора мы получаем другое правило отбора, а именно:

$$\Delta J = 0, \pm 2. \quad (3.51)$$

Как и для колебательного комбинационного спектра, возникновение вращательного комбинационного спектра не связано с наличием постоянного дипольного момента.

Когда, как это обычно и имеет место, имеются молекулы с различными значениями J , вращательный комбинационный спектр состоит из некоторого числа линий¹⁾. $\Delta J = 0$ дает несмещенную линию. Для действительных переходов простого ротатора величина ΔJ может быть только положительна, так как она определяется выражением $J' - J''$, где J' относится к верхнему, а J'' — к нижнему состояниям. Таким образом, мы должны рассматривать только $\Delta J = 2$. Однако мы получаем две серии линий, так как нижнее состояние, так же как и верхнее, может играть роль исходного состояния в процессе рассеяния. Первый случай (переход $J \rightarrow J+2$) дает смещение в сторону больших длин волн (стоксовы линии), а второй случай (переход $J+2 \rightarrow J$) дает сдвиг в сторону меньших длин волн (антистоксовы линии). Эти переходы показаны в верхней части фиг. 44. Пользуясь (3.15), для величины смещения частоты получим

$$|\Delta\nu| = F(J+2) - F(J) = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4BJ + 6B = 4B \left(J + \frac{3}{2} \right). \quad (3.52)$$

Ожидаемый комбинационный спектр схематически изображен в нижней части фиг. 44. Согласно (3.52), мы имеем серию равноотстоящих комбинационных линий с каждой стороны несмещенной линии, как это и наблюдается в действительности (см. фиг. 35 и 36). Поэтому мы можем интерпретировать малые комбинационные смещения как вращательный комбинационный спектр. Две серии вращательных комбинационных линий, имеющие обе $\Delta J = 2$, называются также ветвями S^2).

Между (3.52) и прежним эмпирическим уравнением (2.14) имеется полное согласие. Постоянное расстояние между линиями равно $4B$ (что эквивалентно прежнему p), а расстояние первой линии от несмещенной линии больше $4B$ в $\frac{3}{2}$ раза (т. е. равно $6B$, что находится в соответствии с $\frac{3}{2} p$).

На основании теоретических формул (3.52) и (3.19), мы можем теперь понять тот эмпирический результат (см. стр. 50), что расстояние линий в см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния в два раза больше расстояния линий в далеком инфракрасном спектре (для которого это расстояние теоретически равно $2B$). Этот эмпирический факт является, с другой стороны, ясным доказательством

Фиг. 44. Интерпретация вращательного комбинационного спектра.

Толстая линия в середине схематической спектрограммы визуализирует положение несмещенной линии. Слева лежат стоксовы, а справа — антистоксовы линии комбинационного спектра. Стоящие над линиями цифры представляют собой значения J для нижнего состояния.

¹⁾ Для колебательного комбинационного спектра имелась бы только одна стоксова и одна антистоксова линия, даже при наличии молекул с различными значениями v , так как колебательные уровни гармонического осциллятора расположены на одном и том же расстоянии друг от друга.

²⁾ Согласно международной номенклатуре (Мэлликен [515]), символы S , R , Q , P и O применяются для обозначения ветвей с $\Delta J = +2, +1, 0, -1$ и -2 соответственно, где $\Delta J = J' - J''$ представляет собой разность между значениями J в верхнем и нижнем состояниях. Но в случае вращательного комбинационного спектра некоторые авторы обозначают через S антистоксовы и через O — стоксовы комбинационные линии, несмотря на то, что в обоих случаях $\Delta J = 2$.

того, что рассматриваемый спектр действительно представляет собой вращательный комбинационный спектр и что далекий инфракрасный спектр является вращательным спектром.

Наблюдаемые на опыте интенсивности также согласуются с теми интенсивностями, которые должны получиться по теоретическим соображениям. Благодаря малой величине вращательной энергии, некоторое число вращательных состояний возбуждается при комнатной температуре вследствие теплового движения (см. раздел 2). Интенсивность стоксовых и антистоксовых линий почти одинакова, в противоположность колебательному комбинационному спектру. О чередовании интенсивностей, наблюдающемся во вращательном комбинационном спектре для симметричных молекул, мы будем говорить позднее.

В согласии и с волновой механикой, и с классической теорией, возникновение вращательного комбинационного спектра зависит от изменения компоненты поляризуемости в заданном направлении, происходящего от вращения молекулы. Тот факт, что здесь в правиле отбора для J вместо ± 1 в инфракрасном спектре появляется ± 2 , имеет точно такую же причину, как и появление $2\nu_{\text{вр}}$ вместо $\nu_{\text{вр}}$ в классической теории (см. стр. 64). Более подробное теоретическое рассмотрение можно найти у Плачека [562] и Теллера [664].

Общие замечания. Из предыдущего мы видим, что из комбинационного спектра, так же как и из инфракрасного, можно получить те же величины, а именно величину колебательного кванта (т. е. постоянную ω) и величину вращательного кванта (т. е. постоянную B). Зная эти величины, можно рассчитать, с одной стороны, колебательные частоты и силовые постоянные, а с другой — моменты инерции, междядерные расстояния и вращательные частоты. Значения величин, полученных из комбинационных и инфракрасных спектров, согласуются между собой. Это еще раз показывает, что объяснение этих спектров с помощью моделей ротатора и осциллятора является хорошим приближением.

Даже для симметричных молекул, которые не имеют инфракрасного спектра, вращательные и колебательные константы можно вывести с помощью комбинационного спектра. Однако экспериментально их проще определить из электронных полосатых спектров (см. гл. IV).

§2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ИНФРАКРАСНОГО И КОМБИНАЦИОННОГО СПЕКТРОВ

Модели жесткого ротатора и гармонического осциллятора объясняют основные свойства инфракрасного и комбинационного спектров. Однако, для того чтобы объяснить более тонкие детали этих спектров, мы должны ввести в эти модели некоторые поправки.

а) Ангармонический осциллятор

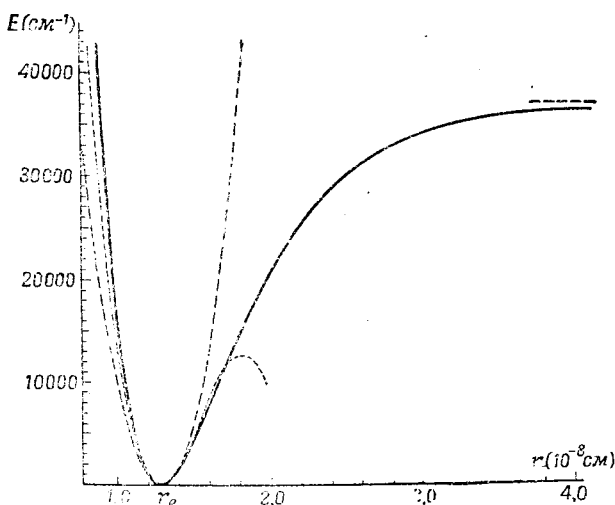
Молекула как ангармонический осциллятор. Согласно уравнению (3.25), гармонический осциллятор характеризуется параболической потенциальной кривой (пунктирная кривая на фиг. 45). Это означает, что упругая сила и вместе с ней потенциальная энергия растет с увеличением расстояния от положения равновесия. Очевидно, однако, что в действительной молекуле, когда атомы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, сила притяжения равна нулю, и в соответствии с этим потенциальная энергия имеет постоянное значение. Поэтому потенциальная кривая молекулы имеет форму, изображенную сплошной кривой на фиг. 45, т. е. с увеличением расстояния между ядрами r значение потенциальной энергии приближается (асимптотически) к постоянному значению. Минимум кривой соответствует положению равновесия. Вблизи

этого положения кривая может быть приблизительно представлена параболой (пунктирная кривая), и поэтому модель гармонического осциллятора хорошо передает основные свойства колебательного спектра.

Потенциальную энергию молекулы можно представить с лучшим приближением, чем дает выражение (3.25) для гармонического осциллятора, с помощью выражения

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \quad (3.53)$$

[возможно также с добавлением членов, содержащих более высокие степени $(r - r_e)$]. Из двух констант, f и g , входящих в это выражение,



Фиг. 45. Потенциальная кривая молекулы (ангармонический осциллятор).

Кривая, изображенная сплошной линией, соответствует основному состоянию НСІ. Кривые, изображенные простым пунктиром и точечным пунктиром, представляют собой соответственно обычную и кубическую параболы, которые лежат ближе всего к сплошной кривой в минимуме.

$g \ll f$. Конечно, даже эта функция, проведенная точечным пунктиром (кривая на фиг. 45), не воспроизводит всю кривую потенциальной энергии, но во всяком случае она дает гораздо лучшее приближение для не слишком больших $(r - r_e)$.

Материальная точка, которая движется под влиянием потенциала, типа сплошной или проведенной коротким пунктиром кривой фиг. 45, называется ангармоническим осциллятором.

Классическое движение. По классической теории движение ангармонического осциллятора уже не описывается формулой (3.23) (чистая синусоидальная форма). Оно может быть, однако, представлено как наложение основного колебания и обертонов (ряд Фурье):

$$x = x_{01} \sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t + x_{02} \sin 2\pi 2 \nu_{\text{кол}} t + x_{03} \sin 2\pi 3 \nu_{\text{кол}} t + \dots, \quad (3.54)$$

где, при $g \ll f$ в (3.53), $x_{02} \ll x_{01}$ и $x_{03} \ll x_{02}$. Колебательная частота $\nu_{\text{кол}}$ зависит теперь от амплитуды $x_{\text{мах}}$ и уменьшается с увеличением амплитуды (как это, например, имеет место для колебаний маятника с большой амплитудой).

Так же как в случае гармонического осциллятора, мы сводим движение двух ядер в молекуле к ангармоническому движению [описываемому выражением (3.54)] одной материальной точки, с которой связан

дипольный момент, меняющийся с той же частотой, с какой меняется положение материальной точки. Таким образом, согласно (3.54), классический инфракрасный спектр молекулы должен состоять из основного колебания $\nu_{\text{кол}}$, первого обертона $2\nu_{\text{кол}}$ (называемого также второй гармоникой), второго обертона $3\nu_{\text{кол}}$ (называемого третьей гармоникой) и т. д., причем амплитуды (интенсивности) обертонов малы по сравнению с амплитудой (интенсивностью) основного колебания.

В качественном отношении мы имеем здесь согласие с наблюдаемым спектром (см. стр. 43), так как действительно кроме интенсивного основного колебания имеются очень слабые полосы, соответствующие частотам, равным удвоенной и утроенной частоте основного колебания. Однако более точные измерения показывают (см. стр. 43), что частоты „обертонов“ не равны точно удвоенной или утроенной частоте основного колебания, как это должно было бы следовать из классических вычислений. Квантовая теория дает объяснение этому различию.

Уровни энергии. Если подставить (3.53) как потенциальную энергию в волновое уравнение (1.12), то окажется, что для малой ангармоничности осциллятора ($g \ll f$) собственные значения волнового уравнения, т. е. значения энергии ангармонического осциллятора, даются выражением

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (3.55)$$

а значения термов — выражением

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.56)$$

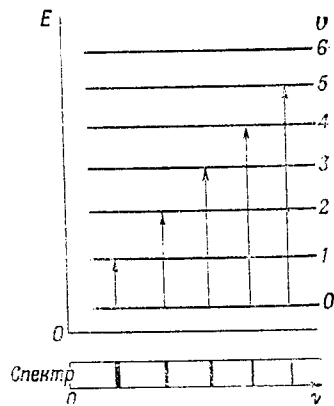
Здесь константы $\omega_e x_e \ll \omega_e$ и $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$. При данном выборе знаков, когда g в (3.53) положительно, $\omega_e x_e$ тоже положительно. Это практически всегда имеет место. Коэффициент $\omega_e y_e$ очень часто настолько мал, что им можно пренебречь. Он может быть или положительным или отрицательным. Коэффициенты квадратичного и кубического членов обозначаются через $\omega_e x_e$ и $\omega_e y_e$ соответственно, потому что раньше некоторые авторы писали (3.56) следующим образом:

$$G(v) = \omega_e \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right].$$

Формула (3.56) показывает, что уровни энергии ангармонического осциллятора не являются равноотстоящими, подобно уровням гармонического осциллятора. Расстояние между ними медленно уменьшается с увеличением v . Это показано на фиг. 46, где уменьшение происходит быстрее, чем это имеет место для большинства наблюдаемых на опыте случаев.

Здесь точно так же, как и для гармонического осциллятора, имеется нулевая энергия, а именно для $v=0$:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots \quad (3.57)$$



Фиг. 46. Уровни энергии и инфракрасные переходы для ангармонического осциллятора. Внизу схематически показан спектр поглощения.

Если относить уровни энергии к этому низшему уровню как к нулевому, то получим:

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots, \quad (3.58)$$

где

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots \quad (3.59)$$

Собственные функции и правила отбора.

На фиг. 47 приведены собственные функции (пунктирные кривые) и распределение плотности вероятности (сплошные кривые) для уровней $v=0, 1, 2$ и 3 сильно ангармонического осциллятора. Мы видим, что эти собственные функции очень похожи на функции гармонического осциллятора (фиг. 41) с той только разницей, что они не вполне симметричны. Несколько большая высота правого максимума находится в согласии с тем фактом, что по классической теории молекула дольше находится на более пологой правой стороне потенциальной кривой (фиг. 45), чем на ее левой более крутой стороне. Различие между собственными функциями гармонического и ангармонического осцилляторов еще меньше для меньших ангармоничностей, которые обычно наблюдаются в действительных случаях. Приближенные выражения собственных функций ангармонического осциллятора можно найти у Морзе [504], Дэнхем [194a], Хэтчиссона [349a], Беверсдорфа [99] и Норлинга [536].

В результате сходства собственных функций, правило отбора для переходов в случае гармонического осциллятора, $\Delta v = \pm 1$, остается примерно справедливым и для ангармонического осциллятора, отвечая наиболее интенсивным переходам. Однако здесь могут происходить, как это показывают более подробные вычисления, также переходы с $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, хотя и с быстро уменьшающейся интенсивностью. Это имеет место как для инфракрасного спектра, так и для спектра комбинационного рассеяния.

Инфракрасный спектр. На фиг. 46 указаны переходы, которые могут иметь место при поглощении, когда все молекулы находятся в наинизшем колебательном состоянии. Можно сразу видеть, что частоты переходов с $\Delta v = 2, 3, \dots$ лишь приблизительно, а не точно равны

Фиг. 47. Собственные функции (пунктирные кривые) и распределение плотности вероятности (сплошные кривые) ангармонического осциллятора для $v=0, 1, 2, 3$. Кривые соответствуют первому возбужденному триплетному состоянию N_2 и взяты из работы Кулиджа, Джемса и Презента [162].

удвоенной, утроенной и т. д. частоте перехода $\Delta v = 1$, что находится в согласии с экспериментом (см. стр. 43). Несмотря на это отклонение от результатов классической теории, полосы $1-0, 2-0, 3-0, \dots$ часто все же называют основной гармоникой, первым обертоном (или второй

гармоникой), вторым обертоном (или третьей гармоникой) и т. д. Из (3.56) — (3.58) получаем

$$\nu_{\text{полн}} = G(\nu') - G(0) = G_0(\nu') = \omega_0 \nu' - \omega_0 x_0 \nu'^2 + \omega_0 y_0 \nu'^3 + \dots \quad (3.60)$$

Таким образом, наблюдаемые частоты поглощения непосредственно дают положения колебательных уровней относительно самого низкого колебательного состояния. Если пренебречь кубическим членом, то (3.60) в точности совпадает с эмпирической формулой (2.9), которая с большой точностью дает наблюдаемые полосы.

Расстояние между соседними полосами поглощения (в см^{-1}), равное расстоянию между соответствующими соседними уровнями, дается следующим выражением (кубическими членами опять пренебрегаем):

$$\begin{aligned} \Delta G_{\nu + \frac{1}{2}} &= G(\nu + 1) - G(\nu) = G_0(\nu + 1) - G_0(\nu) = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e \nu = \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 \nu. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Эти первые разности приведены в табл. 8 для случая HCl. Они уменьшаются линейно, в согласии с (3.61). Вторая разность

$$\Delta_2 G = 2\omega_0 x_0 = 2\omega_e x_e \quad (3.62)$$

представляет собой постоянную величину. Эта разность непосредственно дает постоянную $\omega_e x_e = \omega_0 x_0$, которая служит мерой ангармоничности осциллятора, т. е. мерой асимметрии потенциальной кривой. В случае HCl из табл. 8 мы получаем $\omega_0 x_0 = 51,65 \text{ см}^{-1}$. Значения ω_0 и ω_e получаются согласно (3.61) или (3.60), например, из частоты первой полосы (1—0), поскольку имеем

$$\nu(1-0) = \Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e = \omega_0 - \omega_0 x_0. \quad (3.63)$$

Пользуясь числовыми данными табл. 8 для HCl, получаем $\omega_e = 2988,95$ и $\omega_0 = 2937,30 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, мы можем определить колебательные константы ω_e и $\omega_e x_e$ (или ω_0 и $\omega_0 x_0$) из наблюдаемого на опыте положения инфракрасных полос поглощения двухатомной молекулы. ($\omega_e y_e$ можно также определить в том случае, когда вторая разность не является постоянной величиной.)

Тот факт, что наблюдаемые на опыте полосы так хорошо представляются теоретической формулой (3.60) и что, кроме того, интенсивности прекрасно согласуются с теорией (очень быстрое уменьшение интенсивности для данной серии полос; см. фиг. 31)²⁾, является дополнительным подтверждением правильности нашей интерпретации близких инфракрасных спектров двухатомных молекул как колебательных спектров.

Спектр комбинационного рассеяния. Так как правила отбора для комбинационного спектра ангармонического осциллятора такие же, как правила отбора для инфракрасного спектра, то комбинационные смещения можно представить той же самой формулой (3.60). Как и в инфракрасной области, надо ожидать, что переход $0 \rightarrow 1$ будет наиболее интенсивным;

¹⁾ ω_0 и $\omega_0 x_0$ соответствуют константам a и b в (2.9) (см. стр. 43). Наиболее практичным способом определения этих констант является использование коэффициентов в „лучших“ эмпирических формулах для полосатых спектров.

²⁾ Более подробное обсуждение интенсивностей инфракрасных колебательных полос можно найти у Матесона [482a], Шольца [625a], Бартоломэ [80a], Мэлликена [519a] и Розенталя [601].

действительно, до сих пор ни для одной двухатомной молекулы не удавалось наблюдать обертонов, так как комбинационные спектры имеют очень малую интенсивность. Таким образом, наблюдаемые комбинационные смещения дают $\Delta G_{\frac{1}{2}}$, первый колебательный квант, который несколько меньше, чем ω_e (или ω_0) [см. (3.63)]. Пока не удастся наблюдать обертонов, нельзя определить колебательные константы ω_e и $\omega_e x_e$ (или ω_0 и $\omega_0 x_0$) из комбинационного спектра.

Колебательная частота и силовая постоянная. Для гармонического осциллятора расстояние между соседними колебательными уровнями равно классической колебательной частоте (если его выражать в см^{-1}). Можно показать, что то же имеет место и для ангармонического осциллятора. Уменьшению классической колебательной частоты с возрастанием амплитуды колебаний (см. стр. 71) здесь соответствует уменьшение колебательных квантов с увеличением колебательного квантового числа, т. е. с увеличением колебательной энергии. Точное выражение для колебательной частоты $\nu_{\text{кол}}(v)$, которую должен был бы иметь осциллятор в состоянии v , имеет, согласно классической теории, следующий вид:

$$\nu_{\text{кол}}(v) = c \Delta G_v. \quad (3.64)$$

Благодаря этому соотношению колебательные кванты иногда называют также колебательными частотами (надо заметить, что (3.64) содержит ΔG_v а не $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$).

Из (3.64) и (3.61) следует, что

$$\nu_{\text{кол}}(v) = c \left[(\omega_e - 2 \omega_e x_e) - 2 \omega_e x_e \left(v - \frac{1}{2} \right) \right] = c [(\omega_e - \omega_e x_e) - 2 \omega_e x_e v]. \quad (3.65)$$

Отсюда видно, что для неосуществимого состояния с $v = -\frac{1}{2}$, для которого колебательная энергия (3.55) равна нулю,

$$\nu_{\text{кол}} \left(-\frac{1}{2} \right) = c \omega_e. \quad (3.66)$$

Таким образом, ω_e представляет собой колебательную частоту, которую имел бы, согласно классической теории, ангармонический осциллятор для бесконечно малой амплитуды. Ангармоничность становится заметной даже для самого низкого колебательного состояния, в котором соответствующая классическая колебательная частота несколько меньше, чем ω_e , именно:

$$\nu_{\text{кол}}(0) = c(\omega_e - \omega_e x_e) = c \omega_0. \quad (3.67)$$

Согласно (3.27), колебательная частота ω_e для бесконечно малых амплитуд дает силовую постоянную ангармонического осциллятора для бесконечно малых смещений:

$$k_e = 4\pi^2 \mu_e \omega_e^2 = 5,8894 \cdot 10^{-2} \mu_A \omega_e^2 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (3.68)$$

где μ_A — приведенная масса в единицах атомного веса (шкала Астона) ($\mu_A = \mu \cdot N$; N — число Авогадро). Например, для HCl из $\omega_e = 2988,95 \text{ см}^{-1}$ следует, что $k_e = 5,1556 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$. Эта величина немного отклоняется от значения k , выведенного ранее из $\Delta G_{1/2}$ (см. стр. 63). Значение k_e определяет также параболу, которая лучше всего совпадает с

действительной потенциальной кривой вблизи минимума (т. е. k_e определяет величину f в (3.53); $f = \frac{1}{2} k_e$).

Сплошной спектр термов и диссоциация. Когда ангармонический осциллятор с потенциальной кривой типа, изображенного на фиг. 45, получает больше энергии, чем это соответствует горизонтальной асимптоте, материальная точка совсем удаляется от положения равновесия и не возвращается к нему. Этот случай можно, пожалуй, лучше всего иллюстрировать на следующем примере: вообразим себе полосу металла, согнутую по форме потенциальной кривой; мяч, помещенный слева над уровнем асимптоты и затем предоставленный самому себе, покатится вправо, если не будет потери на трение. В случае молекулы это движение материальной точки соответствует сколь угодно большому удалению атомов друг от друга ($r \rightarrow \infty$), т. е. происходит диссоциация молекулы. Если энергия системы как раз соответствует асимптоте, то атомы на большом расстоянии друг от друга будут иметь скорости, равные нулю. Если энергия растет по сравнению с энергией, соответствующей асимптоте, то относительная кинетическая энергия атомов, находящихся на большом расстоянии друг от друга, также будет расти. Эта кинетическая энергия не квантуется. Поэтому к серии дискретных колебательных термов присоединяется лежащий над асимптотой сплошной спектр термов, соответствующий диссоциации. Этот спектр подобен спектру, примыкающему к серии атомных термов и соответствующему ионизации. В обоих случаях существование сплошного спектра термов имеет строгое квантово-механическое обоснование (которого мы здесь не приводим). В качестве примера мы даем на фиг. 48 кривую потенциальной энергии для случая H_2 в его основном электронном состоянии с серией наблюдаемых дискретных колебательных уровней и с прилегающим сплошным спектром.

Высота асимптоты (т. е. начало сплошного спектра) над самым низким колебательным уровнем дает работу, которую надо произвести, чтобы вызвать диссоциацию молекулы, т. е. так называемую теплоту диссоциации. Эта величина обозначается через D_0 . Из фиг. 48 видно, что D_0 равно сумме всех колебательных квантов:

$$D_0 = \sum_v \Delta G_v + \frac{1}{2}. \quad (3.69)$$

Разность энергий D_e между минимумом и асимптотой немного больше, чем D_0 , а именно больше на величину, равную энергии нулевого состояния:

$$D_e = D_0 + G(0) = D_0 + \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots \quad (3.70)$$

Так как над асимптотой нет дискретных колебательных уровней, то D_e должно быть равно максимальному значению $G(v)$, т. е.

$$D_e = G_{\max}(v). \quad (3.71)$$

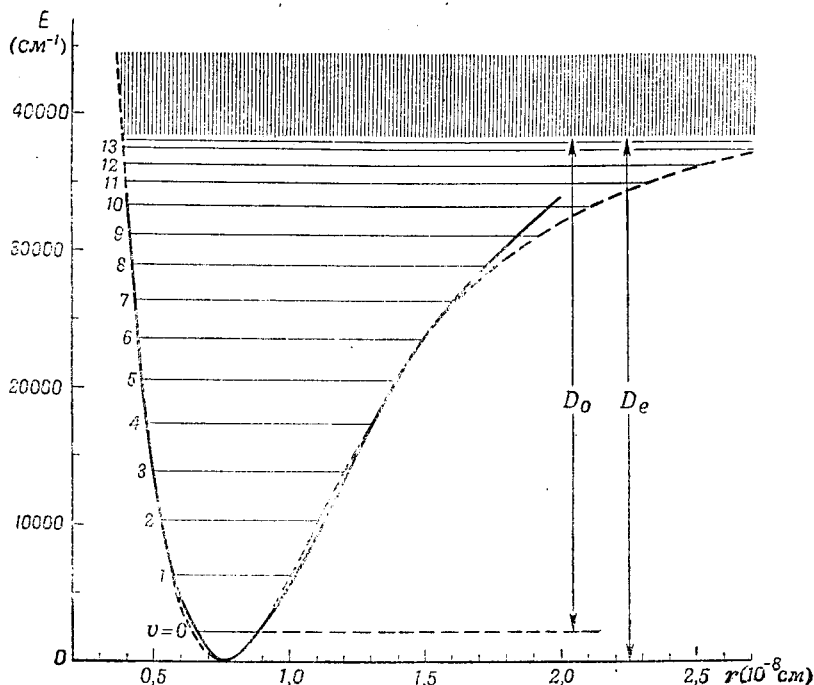
Поэтому на границе $\Delta G = 0$; колебательная частота соответственно становится равной нулю [согласно (3.64)], и период колебания становится бесконечно большим. Это и надо ожидать, так как процесс диссоциации, конечно, является аperiодическим процессом.

Когда квадратичное выражение $\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2$ правильно изображает все колебательные уровни или, другими словами, когда ΔG представляет

собой линейную функцию от v [см. (3.61)], ΔG_v становится равной нулю при

$$v_D = \frac{\omega_0}{2\omega_0 x_0}. \quad (3.72)$$

Следующее меньшее целое значение v соответствует, таким образом, последнему дискретному колебательному уровню перед диссоциацией.



Фиг. 48. Потенциальная кривая основного состояния H_2 с колебательными уровнями и сплошным спектром термов.

Сплошная кривая построена по данным Ридберга [610]. Пунктирная кривая представляет собой кривую, полученную Морзе. Выше $v=14$ лежит непрерывный спектр термов, соответствующий диссоциации и изображенный вертикальной штриховкой.

Следовательно, имеется только конечное число колебательных уровней, в противоположность случаю ионизации, при котором мы имеем бесконечное число дискретных уровней, лежащих ниже границы. Теплота диссоциации D_0 (или D_e) выражается в этом случае следующим образом:

$$D_0 = \omega_0 v_D - \omega_0 x_0 v_D^2 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0} \left(\text{или } D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \right). \quad (3.73)$$

Однако в большинстве случаев ΔG не является просто линейной функцией v . Кривая ΔG для основного состояния водорода изображена на фиг. 49. Здесь также имеется только конечное число колебательных уровней¹). Теплоту диссоциации можно в этом случае вычислить только с помощью формулы (3.69) или (3.71). Из фиг. 49 видно, что сумма колебательных квантов (3.69) с хорошей точностью дается площадью, огра-

¹) Бесконечное число колебательных уровней, лежащих ниже предела, имеет место для молекулярных состояний, возникающих из ионов (см. гл. VI, раздел 4), т. е. тогда, когда потенциальная энергия для больших значений r такая же, как для электрона и атомного иона.

ниченной кривой ΔG и осями координат. Для линейной кривой ΔG это соотношение выполняется совершенно точно и, как это легко видеть, также приводит к уравнению (3.73).

Предыдущие рассуждения о границе колебательных термов не имеют значения для инфракрасных спектров, так как интенсивность в серии полос падает так быстро, что большие значения v никогда нельзя наблюдать на практике. Однако эти рассуждения будут играть важную роль в электронных полосатых спектрах и в определении теплот диссоциации с помощью полосатых спектров (гл. VII).

Математический анализ потенциальных кривых. Как мы уже упоминали, уравнение (3.53) представляет собой потенциальную энергию только на не особенно большом расстоянии от положения равновесия. Математическое выражение для потенциальной энергии, действительно изображающее изменение такого рода, как на фиг. 45 и 48, даже для больших значений r , было предложено Морзе [504]. Оно имеет вид

$$U(r - r_e) = D_e(1 - e^{-\beta(r - r_e)})^2. \quad (3.74)$$

В этом выражении D_e — теплота диссоциации, отнесенная к минимуму, и β — константа, значение которой будет выведено немного ниже. Можно видеть, что функция Морзе дает кривую такой формы, которая изображена на фиг. 45, так как для $r \rightarrow \infty$ величина U приближается к D_e ; для $r = r_e$ величина U имеет минимальное значение, а именно $U = 0$. С другой стороны, для $r = 0$ величина U не приближается к ∞ , как это должно иметь место для правильной функции потенциальной энергии. Однако кривая вблизи $r = 0$ не имеет практического значения.

Морзе показал, что если в волновое уравнение (1.12) подставить (3.74), то уравнение будет иметь строгое решение. Значения термов имеют следующий вид:

$$G(v) = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2 \beta^2}{8\pi^2 \mu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (3.75)$$

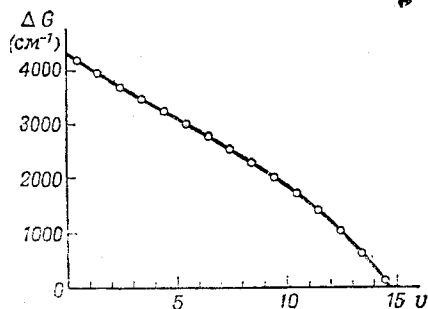
без высших степеней $\left(v + \frac{1}{2}\right)$. Согласно (3.56), коэффициент при $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ равен ω_e . Поэтому

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e = 1,2176 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}, \quad (3.76)$$

где μ_A — приведенная масса в единицах атомного веса и D_e выражена в см^{-1} . Ту же самую формулу можно получить из коэффициента при $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ в (3.75) при подстановке (3.73).

Функция Морзе (3.74) часто применяется для изображения потенциальных кривых, так как она очень удобна для этой цели. В тех случаях, в которых колебательные уровни не могут быть представлены формулой с двумя постоянными, лучше всего взять эмпирические значения D_e и ω_e , чтобы вычислить β из (3.76). Однако в этом случае коэффициент при $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ в (3.75) не будет совпадать с наблюдаемым $\omega_e x_e$.

Пэшл и Тэллер [568] показали, что для данного ряда колебательных уровней, полученного путем наблюдений, функция Морзе не является единственной возможной потенциальной функцией, которая дает эти колебательные уровни, даже если уровни можно представить формулой с двумя постоянными. Чтобы избежать неопределенности в выборе потенциальной функции, надо воспользоваться вращательными постоянными молекулы. Лотмар [469] дал функцию, исходя из зависимости вращательных постоянных от колебательного квантового числа (см. ниже; см. также Кронин [32]).



Фиг. 49. Кривая ΔG для основного состояния молекулы H_2 (по данным Бейтлера [91]). Наблюдаемым значениям $\Delta G_{v+1/2}$ соответствуют абсциссы $v + \frac{1}{2}$.

Клейн [404] и Ридберг [608 и 609] дали метод построения потенциальной кривой, нанося точку за точкой с помощью наблюдаемых колебательных и вращательных уровней и не пользуясь аналитическим выражением для потенциальной функции. Полученные таким путем точные кривые, вообще говоря, очень хорошо аппроксимируются кривой Морзе (которую много проще вычислять), так что эта последняя обычно является удовлетворительной. Потенциальная кривая для основного состояния H_2 на фиг. 48 (сплошная кривая) была получена по методу Клейна-Ридберга. Соответствующая функция Морзе дана в виде пунктирной кривой (см. также Хиллерас [351]). Недавно Кулидж, Джемс и Вернон [162a] подвергли очень тщательному рассмотрению точность различных методов определения кривых потенциальной энергии, а также обобщили функцию Морзе так, чтобы она давала на основе спектроскопических данных очень точное изображение истинной потенциальной функции.¹⁾

б) Нежесткий ротатор

Уровни энергии. До сих пор мы пользовались моделями жесткого ротатора и гармонического (или ангармонического) осциллятора независимо друг от друга. Однако совершенно очевидно, что молекула не может точно представлять собой жесткий ротатор, если она способна также совершать колебания в направлении прямой, соединяющей оба ядра. Поэтому лучшей моделью вращения молекулы является нежесткий ротатор, т. е. вращающаяся система, состоящая из двух материальных точек, связанных между собой не жестким невесомым стержнем, а невесомой пружиной. В результате действия центробежной силы междядерное расстояние и, следовательно, момент инерции такой системы увеличиваются с быстротой вращения. Выражение (3.15) для энергии вращения жесткого ротатора надо поэтому так изменить, чтобы сама постоянная вращения, $B = h^2/8\pi^2 cI$, зависела от энергии вращения (т. е. от вращательного квантового числа), уменьшаясь с увеличением J . Более подробное квантовомеханическое вычисление показывает, что в первом хорошем приближении, вращательные термы нежесткого ротатора даются следующим выражением:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B[1 - uJ(J+1)]J(J+1). \quad (3.77)$$

Таким образом, здесь вместо B из (3.15) стоит член $B[1 - uJ(J+1)]$; в этом выражении B определяется по (3.16), а u очень мало по сравнению с единицей. Формула (3.77) обычно пишется так:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (3.78)$$

В этой формуле D^2 во много раз меньше B . Чтобы получить лучшее приближение, надо добавить члены, содержащие $J(J+1)$ в более высоких степенях (см. Джевонс [34]).

Чтобы иллюстрировать влияние D , мы изобразили на фиг. 50 вращательные уровни нежесткого ротатора (сплошные линии) с преувеличенным значением D , указав для сравнения уровни жесткого ротатора (пунктирные линии). Мы видим, что влияние D сказывается главным образом на более высоких вращательных уровнях. Однако в большинстве случаев, имеющих место в действительности, этот эффект значительно меньше, чем это показано на фиг. 50.

Вращательная константа D зависит от колебательной частоты ω молекулы, так как чем меньше ω , тем более плоской будет потенциальная кривая, согласно (3.25), вблизи минимума и поэтому тем больше

¹⁾ О методе Клейна-Ридберга см. также [778]. (Прим. ред.).

²⁾ Это D , очевидно, не имеет ничего общего с тепловой диссоциацией D . Некоторые авторы пользуются в (3.78) вместо отрицательного положительным знаком. В этом случае D , конечно, отрицательно.

будет влияние центробежной силы, т. е. тем больше будет D . Теория показывает, что D определяется выражением

$$D = \frac{4B^3}{\omega^3} \quad (3.79)$$

в случае, если пользоваться для колебаний моделью гармонического осциллятора. Как мы видели выше, ω всегда много больше B , и поэтому, согласно (3.79), D будет много меньше B .

Спектр. Формула (3.8) для момента количества движения и вместе с ней правило отбора (3.18) для вращательного квантового числа J не меняются при переходе от жесткого к нежесткому ротатору. Однако вследствие изменения формулы для энергии, которая теперь определяется выражением (3.78), волновые числа линий в инфракрасном спектре вращения будут иметь вид:

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (3.80)$$

Таким образом, линии уже не равноотстоящие, как в случае жесткого ротатора, а несколько сближаются с увеличением J . Однако этот эффект очень мал (так как $D \ll B$). Тем не менее, он действительно был обнаружен для галондных соединений водорода (см. гл. II). Эмпирическая формула (2.13) в точности совпадает с теоретической формулой (3.80). Для HCl таким путем было найдено, что $B = 10,395$ и $D = 0,0004 \text{ см}^{-1}$.

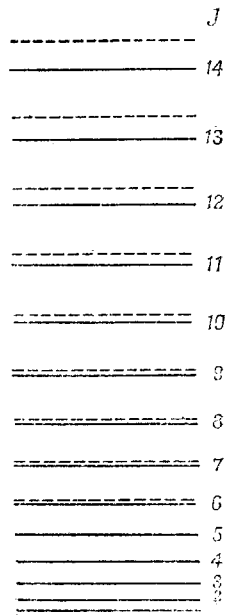
Комбинационный спектр нежесткого ротатора, также отличен от комбинационного спектра жесткого ротатора. Мы имеем

$$\begin{aligned} |\Delta\nu| &= \pm [F(J+2) - F(J)] = \\ &= \pm \left[(4B - 6D) \left(J + \frac{3}{2} \right) - 8D \left(J + \frac{3}{2} \right)^3 \right]. \end{aligned}$$

Эта формула показывает, что и здесь, в согласии с наблюдениями, расстояние между соседними линиями слегка меняется.

Таким образом, мы видим, что модель нежесткого ротатора позволяет нам объяснить во всех деталях наблюдаемые на опыте далекий инфракрасный и вращательный комбинационный спектры. Из наблюдаемого спектра мы получаем не только вращательную постоянную B (а из последней — момент инерции и расстояние между ядрами в молекуле), но также и вращательную константу D , которая служит мерой влияния центробежной силы.

Если мы не знаем из колебательного спектра (или из электронного полосатого спектра; см. гл. IV), чему равна колебательная частота ω , то мы можем ее вычислить из D , пользуясь (3.79). Конечно, это значение не будет очень точным, так как D является поправочным членом и его нельзя определить с большой точностью. Для HCl , например, пользуясь приведенными выше значениями B и D , мы получим $\omega = 3350 \text{ см}^{-1}$, тогда как колебательный спектр дает $\omega_c = 2988,95 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что определенная таким путем ω имеет правильный порядок величины, показывает,



Фиг. 50. Уровни энергии нежесткого ротатора.

На этой же диаграмме приведены для сравнения уровни энергии жесткого ротатора, изображенные пунктиром (для $J < 6$ их уже нельзя отделить от уровней энергии нежесткого ротатора). В большинстве практических случаев влияние „нежесткости“ значительно меньше.

что мы имеем дело с одной и той же системой, совершающей как вращения, так и колебания.

Благодаря малой величине вращательной константы D (практически во всех случаях $D < 10^{-4} B$) мы можем в будущих рассуждениях часто пренебрегать отклонением молекулы от модели жесткого ротатора. Наоборот, отклонениями от модели гармонического осциллятора никак нельзя пренебречь.

с) Колеблющийся ротатор

До сих пор мы рассматривали вращение и колебание молекулы совершенно независимо друг от друга. Естественно, однако, предположить, что вращение и колебание могут иметь место одновременно. В самом деле, наблюдение тонкой структуры вращательных полос показывает, что такое одновременное вращение и колебание возможно. Поэтому мы рассмотрим теперь модель, в которой имеет место одновременное вращение и колебание, — колеблющийся ротатор.

Уровни энергии. Если бы мы могли пренебречь взаимодействием между колебанием и вращением, то можно было бы считать, что энергия колеблющегося ротатора является просто суммой колебательной энергии ангармонического осциллятора (3.56) и вращательной энергии нежесткого ротатора (3.78). Поэтому для каждого колебательного уровня фиг. 46 существовала бы серия вращательных уровней типа фиг. 50. Однако при более тщательном рассмотрении мы должны принять во внимание тот факт, что при колебании меняется расстояние между ядрами, а потому изменяются и момент инерции, и вращательная постоянная B .

Так как период колебания очень мал по сравнению с периодом вращения (см. стр. 63), то кажется целесообразным воспользоваться средним значением B для вращательной постоянной в рассматриваемом колебательном состоянии; это среднее значение равно

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \left[\frac{1}{r^2} \right], \quad (3.81)$$

где $\left[\frac{1}{r^2} \right]$ — среднее значение $1/r^2$ во время колебания. Строгое вычисление подтверждает справедливость такого допущения. Надо ожидать, что B_v будет несколько меньше константы B_e , которая соответствует расстоянию r_e при равновесии, так как с увеличением амплитуды колебания, вследствие ангармоничности, среднее расстояние между ядрами будет больше. Значение B_e определяется выражением

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{27,994 \cdot 10^{-40}}{I_e}. \quad (3.82)$$

Квантовомеханическое вычисление (см., например, Вейцель [33]) показывает, что в первом (обычно удовлетворительном) приближении вращательная константа B_v в колебательном состоянии v равна

$$B_v = B_e - a_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.83)$$

Здесь a_e — константа, которая мала по сравнению с B_e , так как изменение расстояния между ядрами в результате колебания мало по сравнению с самим меядерным расстоянием. Эмпирически было найдено (Бердж), что обычно

$$\frac{a_e}{B_e} \approx 1,4 \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}. \quad (3,84)$$

Подобным же образом для колебательного состояния v нужно воспользоваться средней вращательной константой D_v , характеризующей влияние центробежной силы. Здесь, аналогично случаю B_v ,

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (3.85)$$

β_e мало по сравнению с

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (3.86)$$

которая относится к такому состоянию, при котором совершенно отсутствуют колебания [см. (3.79)].

Для вращательных термов в данном колебательном состоянии мы получаем

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2, \quad (3.87)$$

где второй член очень мал по сравнению с первым, и поэтому им часто можно пренебречь.

Некоторые авторы предпочитают пользоваться вместо уравнения (3.87) уравнением

$$F_v(J) = B_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4,$$

которое отличается от (3.87) только небольшой аддитивной постоянной и незначительным изменением B_v (новое B_v равно прежнему $B_v - \frac{1}{2} D_v$). Для интерпретации спектров это различие не имеет значения, но его надо иметь в виду при сравнении значений термов, взятых из различных работ.

Принимая во внимание взаимодействие колебания и вращения, для значений термов колеблющегося ротатора получим

$$T = G(v) + F_v(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.88)$$

Соответствующая диаграмма уровней энергии дана на фиг. 51. На этой фигуре для наглядности отдельные вращательные уровни изображены горизонтальными линиями, более короткими, чем „чистые“ колебательные уровни ($J=0$).

Для самого низкого колебательного состояния ($v=0$) в (3.88) надо воспользоваться вращательной константой B_0 . Согласно (3.83), B_0 несколько меньше, чем константа B_e , которая соответствует тому неосуществимому состоянию, при котором колебания совершенно отсутствуют. Надо заметить, что вращательная константа B , получаемая из чисто вращательного спектра (в инфракрасной области или при комбинационном рассеянии), равна, конечно, B_0 . Также и значение r (стр. 62) равно не r_e , соответствующему минимуму потенциальной кривой, а r_0 — среднему значению для низшего колебательного состояния; r_0 немного больше, чем r_e .

Если для некоторого частного случая известна потенциальная кривая, то можно произвести усреднение в (3.81) и вычислить α_e теоретически. В результате такого вычисления получается (см. Теллер [664]):

$$\alpha_e = 24 \frac{B_e^3 r_e^3 g}{\omega_e^3} - 6 \frac{B_e^2}{\omega_e}, \quad (3.89)$$

где g — коэффициент при кубическом члене в потенциальной функции (3.53) (измеренной в см⁻¹), т. е. члене, который создает асимметрию потенциальной кривой. Если a_e известно из наблюдений, то можно, наоборот, определить из (3.89) коэффициент g .

Практически во всех случаях первый член в (3.89) превышает второй, так что a почти всегда положительна. Однако из (3.89) можно видеть, что даже для совершенно симметричных кривых (парабола) константа a не равна нулю (как это, пожалуй, можно было бы ожидать), а имеет отрицательное значение. Это находится в связи с тем фактом, что в случае колеблющегося ротатора, для получения среднего значения B [см. формулу (3.81)] приходится пользоваться не средним значением r^2 (или I), а средним значением $1/r^2$ или $1/I$.

Для вращательной константы β_e из (3.85) Бердж (см. Девонс [34]) вывел формулу:

$$\beta_e = \left[-\frac{a^2}{6\omega_e} + D_e \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5a}{B_e} \right) \right].$$

С помощью этой формулы и, согласно (3.85) и (3.86), можно получить теоретически D_v , если известны B_e , a_e , ω_e и $\omega_e x_e$. Однако β_e мало по сравнению с D_e (которое само по себе является небольшой поправкой), и поэтому им можно во многих случаях пренебречь. То же можно с еще большим правом сказать о коэффициентах при членах, содержащих более высокие степени $J(J+1)$ в (3.87). Теоретические формулы для этих коэффициентов можно найти у Берджа [29] и Девонса [34]. Эти коэффициенты надо принимать во внимание только тогда, когда приходится иметь дело с исключительно точными данными, как, например, в случае некоторых электронных полосатых спектров.

Вычисление более тонкого взаимодействия колебания и вращения (Дэнхем [194]) приводит к тому результату, что константа B_e , входящая в (3.88), после подстановки (3.83) не точно равна $h/8\pi^2 c I_e$ [см. (3.82)], а немного отклоняется от этой величины.

Подобным же образом ω_e в (3.88) не точно равно колебательной частоте для бесконечно малых амплитуд (деленной на c). Однако эти отклонения составляют меньше, чем $1/1000$.

действительных значений даже для H_2 и водородных соединений, где соотношения наименее благоприятны; для всех других молекул отклонения еще меньше. Многочисленные примеры применения формул Дэнхема даны Кроуфордом и Джоргенсеном [173] и Дикке и Льюисом [188].

Инфракрасный спектр. Можно показать (см. Вейцель [33]), что собственные функции колеблющегося ротатора являются в первом приближении просто произведениями соответствующих колебательных и вращательных собственных функций:

$$\psi = \psi_{\text{кол}}(r - r_e) \psi_{\text{вр}}(\theta, \varphi). \quad (3.90)$$

Отсюда следует, что для колеблющегося ротатора остаются справедливыми оба правила отбора, данные ранее для ротатора и для осциллятора. v может изменяться на любое целое число, хотя $\Delta v = \pm 1$ дает гораздо более интенсивные переходы, и J может меняться только на единицу [см. (3.18)].

Если мы будем рассматривать колебательный переход от v' к v'' , то, согласно (3.88), для волновых чисел результирующих линий мы можем написать (пренебрегая вращательной константой D):

$$v = v_0 + B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1),$$

где $\nu_0 = G(\nu') - G(\nu'')$ — частота чистого колебательного перехода, если не принимать во внимание вращения ($J' = J'' = 0$).

При $\Delta J = +1$ и $\Delta J = -1$, соответственно, мы получим

$$\nu = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad (3.91)$$

$$J = 0, 1, \dots \text{ (ветвь } R),$$

$$\nu = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad (3.92)$$

$$J = 1, 2, \dots \text{ (ветвь } P)$$

Здесь, как обычно, J'' заменено на J . Так как J может принимать целый ряд значений (см. стр. 92), то этими двумя формулами описываются две серии линий, которые называются, соответственно, ветвями R и P . Соответствующие переходы указаны на диаграмме уровней энергии (фиг. 52), а образуемый ими спектр изображен схематически внизу. Можно видеть, что имеется полное количественное согласие с наблюдаемой на опыте тонкой структурой инфракрасных полос (см. стр. 44).

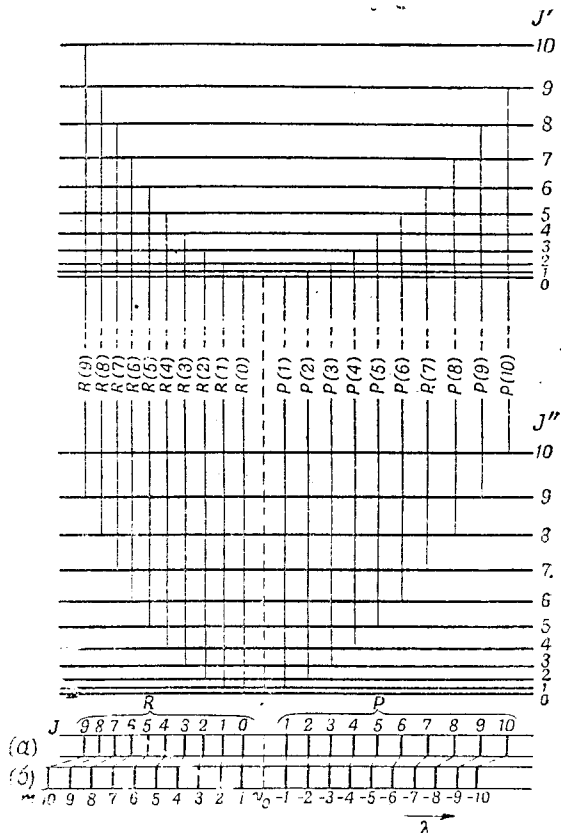
Из фиг. 52 ясно, что для ветви R наименьшее значение J равно нулю, тогда как для ветви P наименьшее значение J равно единице.

Если пренебречь на момент взаимодействием между вращением и колебанием, то будем иметь $B'_v = B''_v = B$, и формулы (3.91) и (3.92) упростятся следующим образом:

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + 2B + 2BJ, \quad \nu_P = \\ &= \nu_0 - 2BJ, \end{aligned} \quad (3.93)$$

т. е. мы получим две серии равноотстоящих линий: одну, ν_R , идущую от ν_0 в сторону меньших длин волн, другую, ν_P , идущую в сторону больших длин волн. Благодаря вышеупомянутому ограничению для значений J , при частоте ν_0 линия отсутствует, т. е. мы имеем нулевой промежуток.

В нижней части фиг. 52 показан также спектр, вычисленный с помощью (3.93). В количественном отношении этот спектр прекрасно согласуется с наблюдаемым на опыте спектром (фиг. 32). Наблюдаемое незначительное



Фиг. 52. Диаграмма уровней энергии для тонкой структуры вращательно-колебательной полосы. Вообще говоря, расстояние между двумя колебательными уровнями по сравнению с расстоянием между вращательными уровнями значительно больше, чем это показано на диаграмме. Чтобы отметить это обстоятельство, вертикальные линии, обозначающие переходы, частично проведены пунктиром. На схематических спектрограммах (а) и (б) показан получающийся в результате переходов спектр в двух случаях: в первом случае учитывается взаимодействие между вращением и колебанием, во втором случае это взаимодействие не учитывается. На этих спектрограммах длины волн растут слева направо (на других же спектрограммах обычно наоборот — справа налево).

расхождение линий следует приписать влиянию взаимодействия вращения и колебания. Вследствие этого взаимодействия B'_v отличается от B''_v , и в (3.91) и (3.92) появляются квадратичные члены. Если $B'_v < B''_v$, то линии в ветви R сближаются, а линии в ветви P расходятся (см. фиг. 52, а).

Как легко проверить, две ветви (3.91) и (3.92) можно также представить одной формулой, а именно:

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2, \quad (3.94)$$

где m — целое число, которое принимает значения 1, 2, ... для ветви R (т. е. $m = J + 1$) и значения $-1, -2, \dots$ для ветви P (т. е. $m = -J$). Таким образом, мы можем сказать, что мы имеем одну серию линий, для которой отсутствует одна линия при $m = 0$. Отсутствующая линия называется также нулевой линией. Она соответствует запрещенному переходу между двумя состояниями, при которых вращение отсутствует, $J = 0$ (см. фиг. 52); ν_0 называется также началом полосы.

Формула (3.94) имеет точно такой же вид, как эмпирическая формула (2.8). Мы делаем из этого заключение, что молекулу действительно надо рассматривать как колеблющийся ротатор и что спектры в близкой инфракрасной области являются вращательно-колебательными спектрами, а полоса представляет собой все возможные вращательные переходы, соответствующие данному колебательному переходу¹⁾.

Так как α_e в (3.83) мало, то различие между B'_v и B''_v , вообще говоря, также мало и формулы (3.93) очень хорошо описывают наблюдаемые спектры, особенно вблизи нулевой линии. Расстояние между соседними линиями вблизи нулевого промежутка дает приближенное значение для $2B$. Чем больше $\Delta\nu$, тем больше разность между B'_v и B''_v [см. (3.83)]. Поэтому мы имеем более быстрое расхождение линий тонкой структуры для более высоких обертонов, как это показывает сравнение фиг. 32 и 33 (1—0 и 3—0 полосы HCl). Для достаточно высоких J имеет место обратный ход ветви R , соответствующий вершине параболы (3.94). Этот обратный ход (образование канта полосы) мы рассмотрим подробнее для электронных полосатых спектров, так как там он наблюдается гораздо чаще.

Вращательные константы B'_v и B''_v верхнего и нижнего состояний можно определить непосредственно, сравнивая (3.94) с эмпирической формулой (2.8). При этом мы видим, что $d = B'_v + B''_v$ и $e = B'_v - B''_v$. Таким образом, для случая 1—0 полосы HCl из (2.10) следует, что $B_1 + B_0 = 20,577 \text{ см}^{-1}$, $B_1 - B_0 = -0,3034 \text{ см}^{-1}$ и поэтому $B_1 = 10,137 \text{ см}^{-1}$ и $B_0 = 10,440 \text{ см}^{-1}$.

Для определения вращательных констант мы можем воспользоваться также расстоянием $\Delta\nu(m)$ соседних линий и увеличением этого расстояния, второй разностью $\Delta_2\nu(m)$, так как, согласно (3.94),

$$\Delta\nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m) = 2B'_v + 2(B'_v - B''_v)m \quad (3.95)$$

и

$$\Delta_2\nu(m) = \Delta\nu(m+1) - \Delta\nu(m) = 2(B'_v - B''_v). \quad (3.96)$$

¹⁾ Здесь следует заметить, что формула типа (2.8) получается также при использовании вытекающего из старой квантовой теории выражения BJ^2 для вращательной энергии, но в этом случае нельзя объяснить экспериментального факта исчезновения линии при $m = 0$.

Таким образом, вторая разность представляет собой константу в согласии с эмпирическими данными, упоминавшимися в главе второй. Ее среднее значение дает очень точное значение для $2(B'_v - B''_v)$. Другое уравнение для постоянных B'_v и B''_v получается из первых разностей; например, пересечение прямой (3.95) с осью $m=0$ дает значение $2B'_v$. Другие более точные методы определения значений B будут рассмотрены позднее (гл. IV).

Значения B для HCl, полученные из полос 1—0, 2—0, 3—0, приведены в табл. 13. Разность между соседними значениями почти постоянна, как это и надо было ожидать из (3.83). Среднее значение этой разности равно константе α_e , которая служит мерой взаимодействия между колебанием и вращением. Наконец, вращательная постоянная B_e для состояния, соответствующего полному отсутствию колебаний, получается приравнением $\frac{1}{2}\alpha_e$ к B_0 (1). Для HCl $\alpha_e = 0,3019 \text{ см}^{-1}$, а $B_e = 10,5909 \text{ см}^{-1}$; отсюда, согласно (3.82), для расстояния ядер в положении равновесия получаем $r_e = 1,2747 \text{ \AA}$, тогда как $r_0 = 1,2839 \text{ \AA}$.

Таблица 13

Вращательные постоянные HCl для различных колебательных уровней нормального электронного состояния
Значения B для $v=1$ и $v=2$ были заново вычислены из данных Мейера и Левина [491].

v	B_v	ΔB_v
0	10,4400	0,3034
1	10,1366	0,3037
2	9,8329	0,2986
3	9,5343	

Из табл. 9 можно видеть, что во вторых разностях линий имеется небольшое, но систематическое отклонение. Оно объясняется влиянием вращательной постоянной D . Если мы примем во внимание D в (3.88), то вместо (3.94) получим:

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v) m + (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v) m^2 - 2(D'_v + D''_v) m^3 - (D'_v - D''_v) m^4. \quad (3.97)$$

Так как D'_v приблизительно равно D''_v (см. стр. 81), то в большинстве случаев для полного описания обеих ветвей вращательно-колебательной полосы можно ограничиться, даже при очень точных измерениях, кубическим членом. Очевидно, что и, наоборот, можно получить вращательную постоянную D , зная члены третьей и, возможно, четвертой степени, входящие в эмпирическую формулу (см. также гл. IV, стр. 135). Надо отметить следующее: несмотря на то, что мы принимаем во внимание вращательную постоянную D , сделанный нами ранее вывод относительно того, что обе ветви можно представить одной формулой, остается неизменным.

Комбинационный спектр. Для комбинационных переходов мы должны принять во внимание правило отбора $\Delta J = 0, \pm 2$ (см. стр. 67)

¹⁾ Для точного определения α_e и B_e необходимо вычислить значения B_v согласно (3.83) с предварительными значениями B_e и α_e (полученными вышеописанным способом) и затем, если это необходимо, изменить α_e и B_e так, чтобы отклонение B_v (наблюдаемого) от B_v (вычисленного) было насколько возможно мало. Это можно сделать графически или методом наименьших квадратов.

В соответствии с этим комбинационные колебательные полосы состоят из трех ветвей, из которых две с $\Delta J = \pm 2$ подобны ветвям инфракрасных вращательно-колебательных полос с той разницей, что расстояние линий для них вдвое больше. Они называются ветвями S и O^1). Третья ветвь ($\Delta J = 0$) называется нулевой ветвью или ветвью Q . Для этой ветви

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + F'(J) - F''(J) = \Delta\nu_0 + (B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2. \quad (3.98)$$

Так как для колебательного перехода $0 \rightarrow 1$ (единственного перехода, который пока наблюдался при комбинационном рассеянии) различие между B'_v и B''_v очень мало, практически все линии ветви Q расположены очень близко одна от другой и, вообще говоря, не разрешаются. Таким образом, при комбинационном рассеянии мы должны были бы ожидать интенсивной „линии“ в положении $\Delta\nu_0 (= \Delta G_{1/2})$, которая, возможно, несколько расширялась бы в сторону меньших длин волн (меньших $\Delta\nu$). Это, как мы видели (гл. II, стр. 47), в точности соответствует наблюдениям. Две другие ветви (S и O) значительно слабее, так как в них отдельные линии не накладываются друг на друга (Разетти [578]). Мы поэтому не будем приводить формул для этих ветвей. Для водорода ветвь Q разрешается на отдельные линии. Во всех других случаях, включая многоатомные молекулы, комбинационные линии большого смещения представляют собой неразрешенные ветви Q комбинационных вращательно-колебательных полос.

d) Симметричный волчок

Молекула как симметричный волчок. До сих пор, рассматривая вращение молекулы, мы пользовались моделью простого ротатора, считая, что момент инерции относительно линии, соединяющей ядра, равен нулю. В действительности, однако, имеется некоторое число электронов, вращающихся вокруг обоих ядер, и поэтому момент инерции относительно линии, соединяющей ядра, не точно равен нулю, он только очень мал вследствие малой величины массы электрона. Таким образом, лучшей моделью для двухатомной молекулы мог бы быть не простой ротатор, а система, похожая на гантель, на ось которой насажено маховое колесо. Такая система представляет собой частный пример более общего случая симметричного волчка, т. е. системы, имеющей три отличных от нуля момента инерции относительно трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр тяжести (главных осей), причем два из этих моментов инерции равны друг другу. Последнее условие, очевидно, выполняется для двухатомных молекул, так как моменты инерции относительно всех осей, лежащих под прямым углом к линии, соединяющей ядра и проходящей через центр тяжести, равны друг другу. Момент инерции I_A относительно линии, соединяющей ядра, значительно меньше, чем I_B . Несмотря на это, соответствующие моменты количества движения имеют один и тот же порядок величины, так как электроны вращаются гораздо быстрее, чем тяжелые ядра.

Моменты количества движения. Согласно классической механике, полный момент количества движения такого симметричного волчка не должен быть всегда перпендикулярным к междуядерной оси, как в случае простого ротатора, так как теперь может иметь место вращение вокруг этой оси, наряду с вращением вокруг оси, перпендикулярной

¹⁾ В противоположность случаю вращательного комбинационного спектра (см. стр. 68) $\Delta J = -2$ здесь также возможно, вследствие чего и возникает ветвь O .

к ней. Два соответствующих момента количества движения складываются и дают полный момент $\mathbf{P}$. Только полный момент постоянен и по величине, и по направлению. Однако его компонента в направлении междуядерной оси (т. е. момент количества движения относительно этой оси) постоянна по величине, но не по направлению. В самом деле, эта ось вращается вокруг $\mathbf{P}$ (причем угол между ней и $\mathbf{P}$ остается постоянным) с частотой $(1/2\pi)(P/I_B)$, которая соответствует частоте вращения простого ротатора (см. стр. 51). Такое вращение междуядерной оси называется нутацией¹⁾. Постоянная компонента полного углового момента в направлении указанной оси обусловлена в настоящем случае вращением электронов.

Согласно квантовой теории, компонента полного момента количества движения в направлении междуядерной оси (т. е. электронный момент количества движения) может быть равна только целому числу $h/2\pi$, при пренебрежении спином электрона (см. гл. V). Поэтому, обозначив этот момент через Δ , мы будем иметь:

$$|\Delta| = \Delta \frac{h}{2\pi}, \quad (3.99)$$

где Δ — квантовое число момента количества движения электронов относительно междуядерной оси. Как и раньше, в квантовой теории полный момент, обозначаемый через $\mathbf{J}$, может принимать только следующие значения:

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \approx J \frac{h}{2\pi}. \quad (3.100)$$

На фиг. 53 приведена соответствующая векторная диаграмма. Здесь $\mathbf{N}$ — момент количества движения под прямым углом к оси, который представляет в основном только вращение ядер²⁾. Так как Δ и $\mathbf{J}$ имеют целые значения, то $\mathbf{N}$, очевидно, не может иметь целых значений. Его величина задается значениями Δ и J . Следует отметить, что здесь $\mathbf{J}$ уже не перпендикулярен к оси, за исключением случая $\Delta = 0$. Вся система в целом вращается вокруг $\mathbf{J}$ с частотой, равной частоте простого ротатора с теми же самыми I_B и J [формула (3.20)].

Если вращение электронов вокруг междуядерной оси будет происходить в противоположном направлении, то Δ тоже будет иметь противоположное направление, и мы получим векторную диаграмму, изображенную на фиг. 53 пунктиром. Для того же самого $\mathbf{N}$ получаются те же самые значения J , или, другими словами, для каждого значения J имеются два рода движения системы, соответствующие двум направлениям Δ .

Уровни энергии. Согласно квантовомеханическим вычислениям (см., например, Вейцель [33]), термы для симметричного волчка даются выражением

$$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)\Delta^2, \quad (3.101)$$

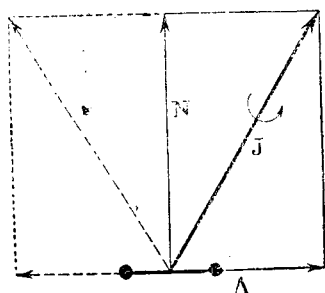
где

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}. \quad (3.102)$$

¹⁾ Часто оно называется прецессией в противоречие с терминологией теории гироскопического движения. Прецессия представляет собой движение вектора момента количества движения под действием внешней силы (см. ниже).

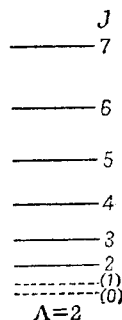
²⁾ Этот вектор, конечно, не имеет ничего общего с ядерным спином (см. гл. 1).

$I_B = \mu r^2$ — „обычный“ момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной к междядерной оси; I_A — момент инерции электронов относительно междядерной оси. Благодаря малой величине I_A , A много больше B . Для данного электронного состояния величина Δ постоянна и может иметь в общем случае только малое (целое) значение (см. гл. V). Поэтому вращательные уровни симметричного волчка такие же, как уровни простого ротатора, только сдвинуты на величину $(A' - B) \Delta^2$, которая является константой для данного электронного состояния. Однако



Фиг. 53. Векторная диаграмма для симметричного волчка.

Дугообразная стрелка указывает на вращение всей диаграммы относительно J . Векторная диаграмма, соответствующая обратному направлению Δ , изображена пунктиром.



Фиг. 54. Диаграмма уровней энергии симметричного волчка с $\Delta = 2$.

Уровни, изображенные пунктиром, отсутствуют.

наименьшее возможное значение J равно теперь Δ , так как J представляет собой сумму векторов Δ и N (фиг. 53). Таким образом, мы имеем только следующие значения J :

$$J = \Delta, \Delta + 1, \Delta + 2, \Delta + 3, \dots \quad (3.103)$$

Соответствующие уровни для $\Delta = 2$ изображены на фиг. 54, на которой отсутствующие вращательные уровни указаны пунктиром.

Знак направления Δ не входит в уравнение (3.101); таким образом, два состояния, изображенные на векторной диаграмме (фиг. 53) сплошными линиями и пунктиром, имеют одинаковую энергию (вырождены по отношению друг к другу). Каждый уровень фиг. 54 состоит в действительности из двух уровней, которые совпадают.

В (3.101) можно опять учесть влияние взаимодействия колебания и вращения, подставив B_v вместо B , а влияние центробежной силы можно принять во внимание, вычитая $D_v J^2 (J+1)^2$.

Инфракрасный спектр. Вывод правил отбора согласно указанным выше методам приводит к различным результатам в случаях $\Delta = 0$ и $\Delta \neq 0$ (см., например, Вейцель [33]). Предположим, что Δ не изменяется при переходе, т. е. исключим электронные переходы, с которыми мы будем иметь дело в следующей главе.

Тогда

$$\text{для } \Delta = 0 \quad \Delta J = \pm 1 \quad (3.104)$$

и

$$\text{для } \Delta \neq 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1. \quad (3.105)$$

Таким образом, в первом случае ($\Delta = 0$) все остается так, как было раньше в случае простого ротатора, так как член $(A - B)\Lambda^2$ в (3.101) исчезает и правило отбора остается прежним. Мы получаем такие же две ветви, и можем рассматривать этот случай так, как если бы момент инерции относительно линии, соединяющей ядра, равнялся нулю.

Во втором случае ($\Delta \neq 0$) соотношения энергий остаются теми же самыми, с той разницей, что имеется постоянный сдвиг. Однако, кроме переходов с $\Delta J = \pm 1$, здесь появляются также переходы с $\Delta J = 0$, т. е. появляется следующая серия линий:

$$\nu = \nu_0 + F'(J) - F''(J), \quad (3.106)$$

называемая ветвью Q. Подстановка (3.101) с B_v вместо B дает

$$\nu = \nu_0 + (B_v'' - B_v')\Lambda^2 + (B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2. \quad (3.107)$$

Все линии этой ветви лежат очень близко от ν_0 , так как в инфракрасных спектрах B_v' почти равно B_v'' . Таким образом, надо ожидать появления относительно интенсивной „линии“ в том положении, где для $\Delta = 0$ появляется нулевой промежуток. Далее, благодаря ограничению, накладываемому (3.103) на значения J , должны отсутствовать одна или несколько линий в начале ветвей P и R (дальнейшие подробности можно найти на стр. 127, 191, 199 и 204).

Сравнение наблюдаемых инфракрасных спектров с теоретическим спектром симметричного волчка показывает, что практически всегда существует полное согласие с первым случаем, $\Delta = 0$. Таким образом, модель обыкновенного простого ротатора воспроизводит эти спектры во всех деталях. Отсюда мы можем сделать и обратное заключение, что в случае молекул, для которых наблюдаются такие простые инфракрасные спектры, $\Delta = 0$ в основном электронном состоянии, т. е. движение электронов происходит таким образом, что не возникает никакого момента количества движения относительно междуядерной оси.

До сих пор только в одном случае, а именно в случае NO, ветвь Q действительно наблюдалась в инфракрасном спектре (Сноу, Роулинс и Ридэл [642]). Мы должны поэтому прийти к выводу, что в этом случае имеется момент количества движения электронов относительно междуядерной оси ($\Delta \neq 0$). Этот вывод подтверждается исследованием электронных полосатых спектров этой молекулы.

Комбинационный спектр. Были найдены следующие правила отбора для комбинационного спектра симметричного волчка (см. Плачек [562]):

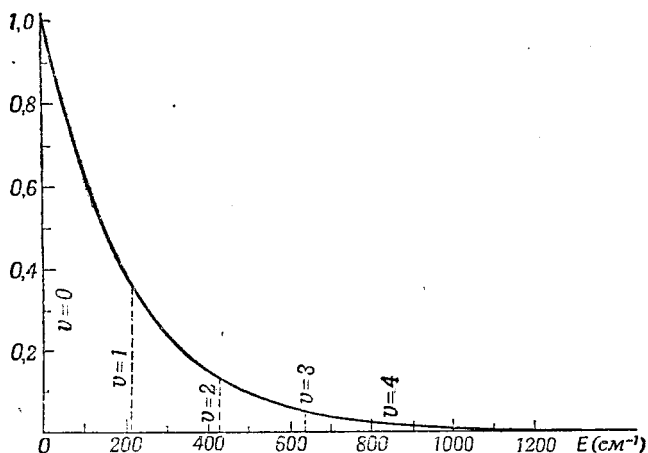
$$\text{для } \Delta = 0, \Delta J = 0, \pm 2$$

$$\text{для } \Delta \neq 0, \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2.$$

Таким образом, в первом случае ($\Delta = 0$) дело обстоит попрежнему так же, как в случае простого ротатора (или колеблющегося ротатора). Комбинационный спектр состоит из ветвей S , O и Q . Однако во втором случае ($\Delta \neq 0$) появляется, кроме того, ветвь R ($\Delta J = +1$) и ветвь P ($\Delta J = -1$). В случае вращательного комбинационного спектра, для которого возможны только положительные значения ΔJ (см. раздел 1 этой главы), мы должны поэтому ожидать, кроме стоксовых и антистоксовых ветвей S , также появления стоксовой и антистоксовой ветвей R ($\Delta J = +1$). Расстояние между соседними линиями этих ветвей R в два раза меньше того же расстояния для ветвей S (т. е. равно $2B$ вместо $4B$). Линии ветвей R совпадают через одну с линиями ветвей S . Для двухатомных молекул до сих пор такой случай не наблюдался. В соответствии с инфракрасным спектром (см. выше) нормальное состояние молекулы NO отвечает $\Delta \neq 0$ и, как показывает анализ электронного полосатого спектра, это состояние является дублетом. Отсюда следует (как это легко показать), что линии ветвей R не совпадают через одну с линиями ветвей S и дают, таким образом, более тесное расположение линий в комбинационном спектре, который вследствие этого еще не удалось полностью разрешить.

е) Тепловое распределение квантовых состояний; интенсивности во вращательно-колебательных спектрах

Интенсивность спектральной линии зависит не только от вероятности перехода и от частоты ν , но также от числа молекул в начальном состоянии. Таким образом, для теоретического определения интенсивностей, кроме правил отбора и вероятностей перехода, необходимо также знать число молекул в начальном состоянии. В дальнейшем мы будем рассматривать только случай теплового равновесия. Распределение молекул в этом случае по различным квантовым состояниям представляет интерес не только с точки зрения вычисления интенсивностей, но также и для многих других вопросов.



Фиг. 55. Функция Больцмана и тепловое распределение колебательных состояний.

Кривая дает зависимость функции $e^{-E/kT}$ от E для $T=300^\circ\text{K}$ (E в см^{-1}). Проведенные пунктиром ординаты соответствуют колебательным состояниям молекулы J_2 .

Колебание. Согласно больцмановскому закону распределения по энергиям, число молекул dN_E с классической колебательной энергией, лежащей между E и $E+dE$, пропорционально $e^{-(E/kT)} dE$, где k — газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, а T — абсолютная температура. Функция $e^{-(E/kT)} = e^{-E/0,6951T}$, где E выражено в см^{-1} , представлена графически на фиг. 55 для $T=300^\circ\text{K}$. С классической точки зрения для значений E ограничения не существует, и поэтому, согласно фиг. 55, при 300°K большинство молекул колеблется, хотя и с малой амплитудой.

В квантовой теории для колебательной энергии возможны, наоборот, только дискретные значения (3.58). Число молекул в каждом колебательном состоянии опять пропорционально $e^{-(E/kT)} = e^{-[G_0(\nu)hc/kT]} = e^{-[G_0(\nu)/0,6951T]}$. Энергию нулевого состояния можно не принимать во внимание, так как прибавление ее к экспоненте означало бы только прибавление величины, которая постоянна для всех колебательных уровней (включая нулевой уровень).

Ординаты, соответствующие дискретным значениям колебательной энергии, указаны на фиг. 55 пунктирными линиями для случая молекулы J_2 ; в этом случае $G_0(\nu) = 213,67 \nu - 0,592 \nu^2$. Мы видим, что число

молекул, находящихся в более высоких колебательных состояниях, уменьшается очень быстро. Это уменьшение еще резче выражено в случае таких молекул, как H_2 , N_2 , O_2 и т. д., имеющих большие колебательные кванты (см. шкалу абсцисс на фиг. 55). Чтобы дать некоторое представление о количественных соотношениях, мы приводим в табл. 14 величину множителя $e^{-(\Delta G_{1/2} hc/kT)}$, т. е. отношение числа молекул в пер-

Таблица 14

Отношение числа молекул в первом колебательном состоянии к числу молекул в нулевом колебательном состоянии при 300° K и 1000° K

Газ	$\Delta G_{1/2} (\text{см}^{-1})$	$e^{-(\Delta G_{1/2} hc/kT)}$	
		300° K	1000° K
H_2	4160,2	$2,16 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$
HCl	2885,9	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$
N_2	2330,7	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
CO	2144,0	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$
O_2	1556,4	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
S_2	721,6	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-1}$
Cl_2	556,9	$6,92 \cdot 10^{-2}$	$4,49 \cdot 10^{-1}$
J_2	213,1	$3,60 \cdot 10^{-1}$	$7,36 \cdot 10^{-1}$

вом колебательном состоянии к числу молекул в нулевом колебательном состоянии, для некоторых газов при 300° K и 1000° K. Мы видим, что величина этого множителя очень мала для таких газов, как HCl , CO и N_2 , даже при 1000° K. Согласно этому, практически все переходы, наблюдаемые при поглощении в инфракрасной области, в начальном состоянии имеют $v=0$. Это также является причиной того, что антистоксовы линии (для которых начальное состояние имеет $v=1$) не наблюдаются в комбинационном спектре для двухатомных молекул (см. стр. 67), тогда как, согласно классической теории, они должны были бы иметь такую же интенсивность, как соответствующие стоксовы линии.

Из табл. 14 также видим, что молекулы, находящиеся в первом колебательном состоянии, повышают теплосодержание газа при низких температурах лишь на очень малую величину, тогда как по классической теории практически все молекулы обладали бы некоторым небольшим количеством колебательной энергии, что дало бы в результате большое увеличение теплосодержания. Последний вывод находится в полном противоречии с экспериментом. Только для тяжелых молекул, таких как J_2 , значительная часть их при комнатной температуре находится в первом колебательном состоянии.

Величины $e^{-[G_0(v) hc/kT]}$ дают относительные числа молекул в различных колебательных состояниях, отнесенных к числу молекул в низшем колебательном состоянии. Если мы хотим отнести эти числа к полному числу молекул, то должны считать, что последнее пропорционально $1 + e^{-[G_0(1) hc/kT]} + e^{-[G_0(2) hc/kT]} + \dots$ (так называемая сумма по состояниям, или функция распределения) с тем же самым коэффициентом пропорциональности, как и прежде. Поэтому число молекул в состоянии v равно

$$N_v = N \frac{e^{-[G_0(v) hc/kT]}}{1 + e^{-[G_0(1) hc/kT]} + e^{-[G_0(2) hc/kT]} + \dots}, \quad (3.108)$$

где N — полное число молекул. Следующие один за другим члены знаменателя очень быстро уменьшаются. Если второй член мал по сравнению с 1, то для многих практических целей число молекул N_J можно считать равным $Ne^{-[G_0(v)hc/kT]}$. Таким образом, те числа в табл. 14, которые много меньше 1, дают непосредственно долю молекул, находящихся в первом колебательном состоянии.

Вращение. Тепловое распределение для вращательных состояний (которое отлично от теплового распределения для колебательных состояний) нельзя выразить просто с помощью экспоненциального множителя Больцмана $e^{-(E/kT)}$; мы должны принять во внимание тот факт, что, согласно квантовой теории, каждое состояние атомной системы с полным моментом количества движения J состоит из $2J+1$ уровней, которые совпадают друг с другом в отсутствии внешнего поля, т. е. состояние будет вырожденным, причем степень вырождения будет равна $(2J+1)$. Частота возникновения такого состояния (его статистический вес) будет поэтому в $(2J+1)$ раз больше, чем в случае состояния с $J=0$.

Таким образом, число молекул N_J во вращательном состоянии J низшего колебательного состояния при температуре T пропорционально величине

$$(2J+1)e^{-[F(J)hc/kT]}. \quad (3.109)$$

Для большей части практических случаев ($\Delta=0$, жесткий ротатор)

$$N_J \sim (2J+1)e^{-[BJ(J+1)hc/kT]}. \quad (3.110)$$

Эта функция изображена на фиг. 56 для $B=10,44 \text{ см}^{-1}$ (т. е. для HCl) и $T=300^\circ \text{ К}$. Так как величина $2J+1$ увеличивается линейно с увеличением J , то число молекул в различных вращательных состояниях вначале не уменьшается с увеличением вращательного квантового числа, а растет и проходит через максимум. Легко видеть, что этот максимум лежит при

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0,5895 \sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2}, \quad (3.111)$$

т. е. при значении J , которое увеличивается с уменьшением B и с увеличением T . Надо заметить, что число молекул в самом низком вращательном состоянии, $J=0$, не равно нулю.

Для более высоких колебательных состояний вместо (3.109) имеем:

$$N_J \sim (2J+1)e^{-[(G+F)hc/kT]}.$$

Однако мы можем выделить множитель $e^{-(Ghc/kT)}$, т. е. распределение по вращательным состояниям останется таким же, но абсолютная частота возникновения всех состояний будет значительно меньше, чем для самого низкого колебательного состояния (соответственно множителю $e^{-(Ghc/kT)}$).

Так же как и для колебаний, действительное число молекул во вращательных состояниях получается умножением на N и делением на сумму по состояниям, т. е.

$$N_J = N \frac{(2J+1)e^{-[BJ(J+1)hc/kT]}}{1 + 3e^{-(2Bhc/kT)} + 5e^{-(6Bhc/kT)} + \dots}. \quad (3.112)$$

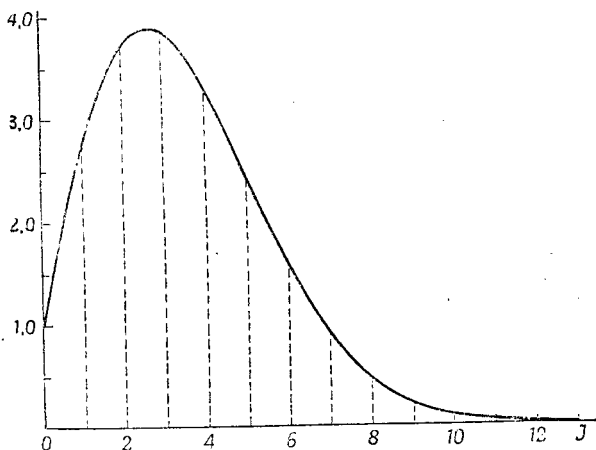
Для достаточно большого T сумму в знаменателе можно заменить интегралом

$$\int_0^{\infty} (2J+1) e^{-[hcBJ(J+1)/kT]} dJ = \frac{kT}{hcB},$$

так что будем иметь:

$$N_J = N \frac{hcB}{kT} (2J+1) e^{-[BJ(J+1)hc/kT]}. \quad (3.113)$$

Изменение интенсивности линий во вращательно-колебательной полосе или в чистом вращательном спектре существенным образом определяется



Фиг. 56. Тепловое распределение вращательных состояний для $T = 300^\circ \text{K}$ и $B = 10,44 \text{ см}^{-1}$ (т. е. для HCl в основном состоянии).

Кривая изображает зависимость функции $(2J+1)e^{-BJ(J+1)hc/kT}$ от J . Проведенные пунктиром ординаты дают относительную частоту появления соответствующих вращательных состояний.

тепловым распределением вращательных состояний, т. е. в первом приближении интенсивность пропорциональна выражению (3.110). Однако следует помнить, что интенсивность спектральной линии зависит от статистических весов обоих состояний, начального и конечного (как для атомных спектров). Соответственно, более подробное вычисление показывает, что интенсивность зависит от $(J' + J'' + 1)$, вместо $(2J + 1)$ в (3.110), т. е. она зависит от среднего значения $(2J + 1)$ для верхнего и нижнего состояний. Кроме того, в экспоненциальном члене должно быть взято значение J начального состояния, т. е. при поглощении надо взять J'' , а при испускании подставить J' . Поэтому интенсивности линий вращательных или вращательно-колебательных полос в спектре поглощения определяются выражением:

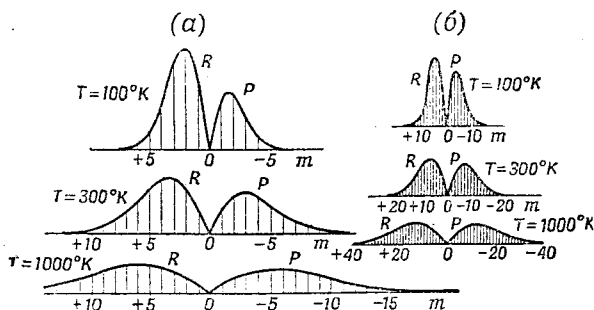
$$I_{\text{погл}} = C(J' + J'' + 1) e^{-[B''J''(J'' + 1)hc/kT]}, \quad (3.114)$$

в спектре испускания:

$$I_{\text{исп}} = C(J' + J'' + 1) e^{-[B'J'(J' + 1)hc/kT]}. \quad (3.115)$$

Согласно (1.18), множитель C в (3.114) и (3.115) содержит ν и ν^4 , соответственно, которые почти постоянны для данной вращательно-колебательной полосы, хотя для чисто вращательного спектра они сильно меняются.

Теоретическое распределение интенсивности в вращательно-колебательном спектре HCl в поглощении при 100°K , 300°K и 1000°K изображено на фиг. 57, а. Абсциссы дают положение линий, если предположить, что $B' = B''$, ординаты пропорциональны интенсивностям. Надо заметить, что при не слишком высокой температуре, когда практически все молекулы имеют $v = 0$, полная интенсивность полосы поглощения не зависит от температуры. Поэтому множитель C в (3.114) надо выбирать различным образом для различных температур, так чтобы полная интенсивность полосы не менялась. Из фиг. 57, а можно видеть, что с увеличением температуры полосы становятся шире; максимумы интенсивности обеих ветвей



Фиг. 57. Распределение интенсивности во вращательно-колебательных полосах поглощения при 100°K , 300°K и 1000°K .

(а) — для $B = 10,44\text{ см}^{-1}$ (HCl); (б) — для $B = 2\text{ см}^{-1}$.

Шкала длин волн (ось абсцисс) одинакова для всех диаграмм. Расстояние между линиями соответствует тому случаю, когда постоянная B одинакова в верхнем и нижнем состояниях. m — порядковый номер линий (см. стр. 84). Длины волн растут слева направо.

становятся более плоскими, и расстояние между ними увеличивается. Сравнение кривой для 300°K с наблюдаемым спектром (фиг. 32 или 33) показывает, что согласие между теорией и экспериментом очень хорошее.

Фиг. 57, б иллюстрирует те же самые соотношения для случая молекулы с $B = 2\text{ см}^{-1}$. Здесь максимумы лежат при больших значениях J , но, несмотря на это, расстояние (в см^{-1}) между максимумами меньше, чем для HCl с $B = 10,44\text{ см}^{-1}$. Ввиду (3.111) можно воспользоваться расстоянием между максимумами для неразрешенной полосы, чтобы получить приближенное значение B , если известна температура.

Подобные кривые получаются также для чистого вращательного спектра в далекой инфракрасной области и для комбинационных спектров. О распределении интенсивности в ветви Q , если она имеется, см. стр. 153.

г) Свойства симметрии вращательных состояний. Положительные и отрицательные вращательные уровни

Более подробное исследование собственных функций ротатора $\psi_{\text{вр}}$ (см. стр. 54) показывает, что они обладают следующими свойствами симметрии. При инверсии в начале координат $\psi_{\text{вр}}$ остается неизменной для четных значений J и изменяется на $-\psi_{\text{вр}}$ для нечетных значений J . Под инверсией в начале координат мы подразумеваем замену координат x, y и z на $-x, -y, -z$. Для жесткого ротатора собственные функции зависят только от направления вращения (r постоянно), и поэтому

инверсия в начале координат означает просто перемену направления вращения на обратное.

Правильность вышеприведенного правила легко доказывается с помощью вращательных собственных функций, изображенных на фиг. 39 (пунктирные кривые); величина собственных функций (определяемая расстоянием кривой от начала координат) одинакова в двух противоположных направлениях. Однако знак каждой пары функций сохраняется только для четных значений J ; для нечетных значений J обе функции имеют противоположные знаки.

Полная собственная функция молекулы, учитывающая движение электронов, представляет собой в первом приближении произведение электронных, колебательных и вращательных собственных функций, подобно собственной функции колеблющегося ротатора, которая представляет собой произведение собственных функций осциллятора и ротатора [см. (3.90)]:

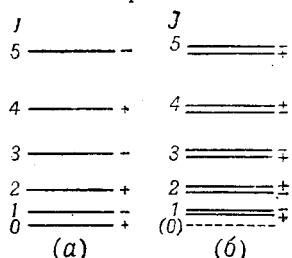
$$\psi = \psi_{эл} \psi_{кол} \psi_{вр} \quad (3.116)$$

Вращательный уровень называется положительным или отрицательным в зависимости от того, остается ли полная собственная функция неизменной или меняет свой знак при инверсии в начале координат. Колебательная собственная функция, $\psi_{кол}$, всегда остается неизменной при отражении в начале координат, так как она зависит только от междядерного расстояния (которое не имеет знака). Таким образом, когда электронная собственная функция, $\psi_{эл}$, остается неизменной при отражении в начале координат или когда движением электронов совсем пренебрегают и рассматривают только простой ротатор или колеблющийся ротатор, вращательные уровни положительны или отрицательны в зависимости от того, является ли J четным или нечетным. Это иллюстрируется фиг. 58, а. Однако, если принимать во внимание движение электронов, то может случиться (см. гл. V), что $\psi_{эл}$ изменит знак при инверсии в начале координат и что в результате полная собственная функция (3.116) не изменится для нечетных J и изменит знак для четных J . Тогда на фиг. 58, а знаки + и — переменяются местами.

Согласно предыдущим рассуждениям, при $\Delta \neq 0$ для электронного движения (симметричный волчок, см. стр. 88) существует двукратное вырождение. Это соответствует, как показывает более подробное исследование, тому факту, что для каждого значения J имеется как положительный, так и отрицательный уровень. Диаграмма уровней энергии для $\Delta = 1$ изображена на фиг. 58, б, причем указаны знаки + и — для каждого уровня. На этой фигуре уровни, вырожденные по отношению друг к другу, изображены отдельно. В действительности расщепление вырожденных уровней указанного на фигуре типа можно объяснить, если принять во внимание движение электронов и их вращение (см. гл. V).

Для положительных и отрицательных уровней можно вывести важное правило отбора для переходов с излучением (см. ниже). Это правило отбора заключается в следующем. Положительные уровни комбинируют только с отрицательными уровнями, и наоборот. Переходы между двумя положительными уровнями и двумя отрицательными уровнями запрещены. Это правило отбора можно также записать символически:

$$+ \rightarrow -, - \rightarrow +, + - \rightarrow +, - - \rightarrow -. \quad (3.117)$$



Фиг. 58. Свойства симметрии уровней (а) ротатора и (б) симметричного волчка.

Для симметричного волчка Δ принимается равным единице. Поэтому изображенный пунктиром уровень с $J=0$ отсутствует.

Из фиг. 58, *a* и *b* непосредственно видно, что это правило отбора не противоречит прежнему правилу отбора: $\Delta J = \pm 1$ для простого ротатора или $\Delta J = 0, \pm 1$ для симметричного волчка с $\Lambda \neq 0$.

Для переходов, имеющих место при комбинационном рассеянии, справедливо обратное правило отбора: положительные термы комбинируют только с положительными, а отрицательные с отрицательными:

$$+ \longrightarrow +, \quad - \longrightarrow -, \quad + - \longrightarrow -, \quad - - \longrightarrow +. \quad (3.118)$$

Это правило также не противоречит предыдущему правилу отбора $\Delta J = 0, \pm 2$ для комбинационного рассеяния.

Правила отбора для дипольного излучения получаются путем вычисления интегралов $\int x\psi'\psi''d\tau$, $\int y\psi'\psi''d\tau$ и $\int z\psi'\psi''d\tau$ (см. стр. 22). Если оба комбинирующих друг с другом уровня (с собственными функциями ψ' и ψ'') оба положительны или оба отрицательны, то подинтегральная функция будет менять знак при инверсии в начале координат, т. е. интеграл тоже изменит знак. Так как, однако, значение определенного интеграла не зависит от любого преобразования координат, то отсюда следует, что вышеприведенные интегралы равны нулю, т. е. такие переходы запрещены. С другой стороны, для перехода между положительным и отрицательным термами подинтегральная функция остается неизменной при инверсии в начале координат и, следовательно, значение интеграла может быть отлично от нуля, т. е. переходы между положительным и отрицательным уровнями разрешены. Это правило отбора совершенно аналогично правилу Лапорта для атомов (см. А. А.).

При комбинационном рассеянии вероятность перехода зависит от $\int \alpha_{xx}\psi'\psi''d\tau$ и т. д., где α_{xx} — поляризуемость, которая имеет одно и то же значение для двух противоположных направлений. Следовательно, в этом случае подинтегральная функция остается неизменной при инверсии в начале координат, если ψ' и ψ'' имеют одинаковую симметрию, т. е. обе положительны или обе отрицательны. Таким образом получается правило отбора (3.18). То же самое правило отбора справедливо также и для квадрупольного и магнитного дипольного излучения (см. стр. 206).

Симметричные и антисимметричные вращательные уровни молекул с одинаковыми ядрами. Согласно квантовой механике (см., например, Крониг [31]), если в молекуле имеются два одинаковых ядра (H_2^1 , C_2^{12} , O_2^{16} и т. д.), при обмене ядер местами полная собственная функция или остается без изменений, или только меняет свой знак (см. стр. 178). В зависимости от того, имеет ли место первый или последний случай, рассматриваемое состояние называется симметричным или антисимметричным. Обмен ядер означает, что в собственной функции, которая является, конечно, функцией координат обоих ядер, так же как и координат электронов, произведен обмен местами координат ядер:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) \rightarrow \psi(x_2, y_2, z_2, x_1, y_1, z_1, \dots).$$

Позднее будет показано (см. стр. 175), что в данном электронном состоянии молекулы (в нашем рассуждении мы сейчас всегда имеем дело с основным электронным состоянием) или положительные вращательные уровни симметричны, а отрицательные антисимметричны, или, наоборот, положительные антисимметричны, а отрицательные симметричны. В этой главе мы ограничимся рассмотрением случая $\Lambda = 0$, так как практически только этот случай и имеет место во вращательных и вращательно-колебательных спектрах (другие случаи рассмотрены в гл. V). В этом случае, согласно предыдущему, или уровни с четным J симметричны, а с нечетным антисимметричны, или наоборот (см. фиг. 59).

Если не принимать во внимание спина ядра (см. ниже), то можно считать, что существует абсолютно строгий запрет переходов между симметричными и антисимметричными состояниями:

$$\text{антисимм.} \longleftarrow | \longrightarrow \text{симм.} \quad (3.119)$$

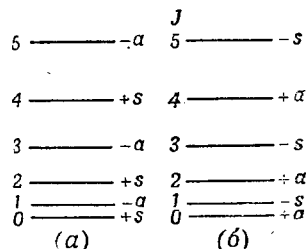
Этот запрет имеет место не только для переходов с излучением, но также и для переходов, происходящих любым другим путем (столкновения, комбинационное рассеяние и т. д.).

На основании этого правила отбора сразу становится понятным (не рассматривая исчезающего дипольного момента; см. выше), почему молекулы с одинаковыми ядрами не имеют обычного вращательно-колебательного спектра. Причина этого заключается в том, что любые два терма, для которых выполняется правило отбора $\Delta J = \pm 1$, имеют противоположную симметрию ядер (см. фиг. 59). Напротив, при комбинационном рассеянии переходы могут иметь место и для молекул с одинаковыми ядрами, так как для этих переходов $\Delta J = 0, \pm 2$, т. е. симметрия не изменяется¹⁾.

Правило отбора (3.119) можно легко доказать. Согласно (1.17), вероятность переходов, возникающих при дипольном излучении, зависит от $\int \psi_n \psi_m^* (\sum e_i x_i) d\tau$ (и от аналогичных интегралов для y и z), где e_i — заряд и x_i — координата i -й частицы. Если ψ_n — собственная функция симметричного состояния, а ψ_m — собственная функция антисимметричного состояния, то подинтегральная функция, и вместе с ней интеграл, изменят свой знак при обмене ядер, так как $\sum e_i x_i$ не изменяется при обмене одинаковых ядер. Так как значение интеграла не может зависеть от способа обозначения ядер, то отсюда следует, что интеграл равен нулю, т. е. что переход запрещен. Тот же самый результат получается для всякого другого излучения (квадрупольного излучения, магнитного дипольного излучения и т. д.), так как выражение, которое появляется во всех этих случаях вместо $\sum e_i x_i$, также симметрично для обоих ядер. Это справедливо даже для переходов, вызываемых столкновениями, так как взаимодействие между молекулой и любой другой частицей обязательно будет симметричным в отношении обоих ядер. Таким образом, правило отбора (3.119) выполняется абсолютно строго.

Если все молекулы одного рода (например, все молекулы O_2) в начальный момент времени были в симметричных состояниях (или все были в антисимметричных состояниях), то на основании правила отбора (3.119) они пребывали бы в тех же самых состояниях сколь угодно долго. Для $\Lambda = 0$ уровни были бы вращательными уровнями или все с четным J , или все с нечетным J (см. фиг. 59). Если бы это имело место, то во вращательных комбинационных полосах (а также в электронных полосах, см. гл. V) отсутствовала бы каждая вторая линия. Это действительно наблюдается в комбинационных спектрах O_2 , а также в электронных полосатых спектрах O_2 и некоторых других молекул (C_2 , He_2 , S_2 и Se_2).

Может показаться, что трудно решить, исчезает ли каждая вторая линия или же можно объяснить наблюдаемые вращательные линии с помощью соответствующего выбора вращательной постоянной B , не делая допущения об исчезновении линий. Чтобы убедиться, что однозначное решение этого вопроса всегда возможно, рассмотрим фиг. 60, на которой еще раз схематически изображен вращательный комбинационный спектр, причем комбинационные линии нижних уровней с четным J (а поэтому также верхних уровней с четным J) изображены пунктиром. Если ни одна линия не исчезает, то, согласно (3.52), расстояние между

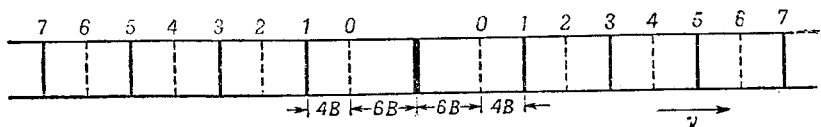


Фиг. 59. Свойства симметрии вращательных уровней одинаковых ядер для $\Lambda = 0$

(а) — положительные термы симметричны (s), а отрицательные антисимметричны (a); (б) — наоборот.

¹⁾ Подобным же образом переходы между вращательными и колебательными уровнями основного состояния молекул с одинаковыми ядрами могут иметь место при квадрупольном излучении, так как для квадрупольных переходов возможны значения $\Delta J = 0, \pm 2$ [кроме значений $\Delta J = \pm 1$, которые здесь запрещены по правилу отбора (3.119)]. Таким образом, инфракрасные вращательно-колебательные спектры таких молекул могут все же иметь место, но эти спектры в 10^6 раз менее интенсивны, чем обычные дипольные вращательно-колебательные спектры, и до сих пор еще не наблюдались (см. также стр. 208).

первой линией ветви, соответствующей большим длинам волн, и первой линией ветви, соответствующей малым длинам волн, будет равно $12B$, а расстояние между соседними линиями в обеих ветвях будет равно $4B$. Если четные вращательные уровни исчезают, то должны отсутствовать все линии с четным J (пунктирные линии на фиг. 60). Поэтому расстояние первой линии ветви, соответствующей большим длинам волн, от первой линии ветви, соответствующей меньшим длинам волн, было бы равно $2(6+4)B = 20B$, тогда как расстояние соседних линий равнялось бы $8B$. Если отсутствуют нечетные линии, то расстояние между первой линией длинноволновой ветви от первой линии коротковолновой ветви было бы равно $12B$, тогда как расстояние соседних линий равнялось бы опять $8B$. Таким



Фиг. 60. Вращательный комбинационный спектр молекулы с одинаковыми ядрами (схематический).

Линии, соответствующие четным вращательным уровням, изображены пунктиром. Жирная линия в центре представляет собой несмещенную линию источника.

образом, расстояние между первой комбинационной линией с большой длиной волны и первой комбинационной линией с малой длиной волны находится в следующих соотношениях с рассеянием между соседними линиями: $6:2$, $5:2$ и $3:2$, соответственно в трех случаях. Поэтому, даже не зная постоянной B , можно с определенностью решить, с каким из этих случаев мы имеем дело. Измерение спектрограммы O_2 (фиг. 36,б) показывает, что вышеупомянутое отношение равно $5:2$. Отсюда следует, что четные уровни отсутствуют. В случае O_2 они представляют собой антисимметричные уровни, как на фиг. 59,б (см. также гл. V, стр. 188).

Влияние ядерного спина. Кроме молекул с одинаковыми ядрами, в полосатых спектрах которых отсутствует каждая вторая линия полосы, известны другие такие же молекулы, для которых интенсивность каждой второй линии только уменьшается. Такое чередование интенсивности можно, например, ясно видеть в комбинационном спектре N_2 на фиг. 36,а. Оно было обнаружено также в электронных полосатых спектрах H_2 , Li_2 и многих других молекул.

Объяснение этого явления было впервые дано Гундом [346]¹⁾. Это явление связано с тем фактом, что ядра молекул, в полосах которых наблюдается только чередование интенсивностей, а не исчезновение каждой второй линии, обладают ядерным спином I , отличным от нуля. Теоретическое исследование показывает, что при наличии спина ядра правило отбора „симм. $\leftrightarrow$ антисимм.“ уже не соблюдается абсолютно строго, как это было прежде, хотя является все еще достаточно строгим. В результате могут появиться обе системы термов, симметричных и антисимметричных, хотя с разной вероятностью возникновения. Это отличие от случая ядер со спином, равным нулю, тесно связано с тем фактом, что обмен ядер при наличии ядерного спина не обязательно приводит к совершенно идентичному состоянию, так как ядра могут отличаться ориентацией своих спинов.

¹⁾ Мекке первый обнаружил, что чередование интенсивностей и чередующиеся исчезающие линии характерны для молекул с одинаковыми ядрами.

Векторы I спинов двух ядер дают результирующий вектор T — полный ядерный спин молекулы¹⁾. В простейшем случае, когда $I = \frac{1}{2}$, T или равно единице (параллельные ядерные спины, $\uparrow\uparrow$) или равно нулю (антипараллельные ядерные спины, $\uparrow\downarrow$). Оказывается (см. ниже), что или все симметричные вращательные уровни должны иметь полный спин $T=0$ и все антисимметричные уровни должны иметь полный спин $T=1$, или наоборот.

В магнитном поле T может иметь только те направления, для которых компонента в направлении поля равна $M_T (\hbar/2\pi)$, где

$$M_T = T, (T-1), (T-2), \dots, -T. \quad (3.120)$$

Для $T=1$ имеются три возможные ориентации, для $T=0$ — только одна, т. е. статистический вес состояний с $T=1$ в три раза больше статистического веса состояний с $T=0$.

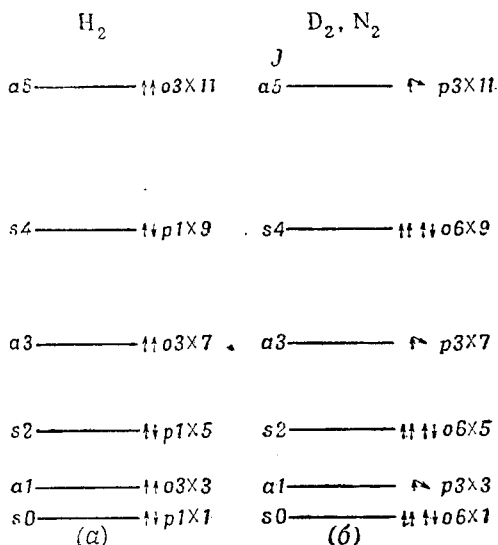
Отсюда в согласии с вышеуказанным следует, что для $I = \frac{1}{2}$ антисимметричные вращательные состояния получаются в три раза чаще, чем симметричные, или наоборот, т. е. полные статистические веса равны $3(2J+1)$ и $(2J+1)$ соответственно (см. раздел 2е этой главы)²⁾. Так как, согласно (3.119), симметричные уровни всегда комбинируют с симметричными, а антисимметричные всегда комбинируют с антисимметричными и так как симметричные и антисимметричные уровни чередуются между собой (см. фиг. 59), то мы должны ожидать, что в комбинационных полосах, а также в электронных полосах (см. гл. IV, раздел 4, и гл. V, раздел 3) будет иметь место чередование интенсивностей в отношении 1:3. Это действительно наблюдается для H_2 , причем более интенсивными являются нечетные линии, а слабыми — четные. Обратно, по характеру чередования интенсивностей, мы можем заключить, что ядро H (протон) имеет спин, величина которого $I = \frac{1}{2}$. Теория показывает (см. гл. VI), что собственная электронная функция основного состояния H_2 симметрична, т. е. четные вращательные уровни симметричны, а нечетные — антисимметричны (ср. фиг. 59,а). Таким образом, так как нечетные линии интенсивнее, антисимметричные уровни имеют больший статистический вес, т. е. имеют параллельные ядерные спины. На фиг. 61,а показаны симметрия, ориентация ядерного спина и статистический вес для вращательных уровней H_2 в основном состоянии.

Если ядерный спин $I=1$, то, согласно принципам квантовой механики сложения векторов, имеются три возможных значения для результирующего ядерного спина молекулы, а именно: $T=2, 1$ и 0 . Согласно (3.120), статистические веса этих трех состояний равны 5, 3 и 1. Более подробное теоретическое рассмотрение показывает, что могут существовать или только симметричные вращательные состояния с четными значениями T и антисимметричные вращательные состояния с нечетными значениями T , или наоборот. Отсюда следует, что симметричные вращательные уровни имеют статистический вес $(5+1)=6$, а антисимметричные

1) Благодаря тому, что магнитные моменты ядерных спинов малы, связь между двумя спинами в молекуле можно разрушить даже при помощи очень слабого внешнего или внутреннего поля. Однако это не изменит деления молекулярных состояний на симметричные и антисимметричные и не изменит также их статистических весов.

2) Соответственно, вместо одной кривой фиг. 56 мы получим две кривые, ординаты которых будут относиться друг к другу как 1:3 (одну кривую для четных, а другую для нечетных уровней). Подобные же рассуждения применяются и в случае других значений I (см. ниже).

имеют статистический вес 3, или наоборот, т. е. полные статистические веса равны $6(2J+1)$ и $3(2J+1)$ соответственно. Другими словами, мы должны ожидать, что в полосах молекул, имеющих одинаковые ядра со спином I , равным единице, будет наблюдаться чередование интенсивностей в отношении 1:2. Действительно, именно такое значение было получено экспериментально для N_2 (см. фиг. 36,а), а также для дейтерия D_2 , который отличается этим от обычного водорода (см. выше). Таким образом, обратно, мы можем заключить, что ядра N и D имеют спин $I=1$. Было найдено, что в основном состоянии N_2 , так же как и D_2 , симметричные (четные) уровни имеют больший статистический вес (в отличие от случая H_2). Соотношения, имеющие



Фиг. 61. Симметрия, ориентация ядерного спина и статистический вес первых вращательных уровней H_2 , D_2 и N_2 в основном состоянии.

Шкалы энергий для H_2 , D_2 и N_2 различны. Длина стрелок, изображающих ядерный спин, не является мерой величины ядерного спина. Ядерный спин в левой части диаграммы (а) равен $\frac{1}{2} \hbar/2\pi$, а в правой ее части (б) он равен $\hbar/2\pi$. Статистические веса даны в виде произведений той части статистического веса, которая зависит от ядерного спина, на часть, которая зависит от J .

место для этого случая, показаны на фиг. 61,б. Надо заметить, что для D_2 и N_2 , в противоположность H_2 , наличие „интенсивных“ и „слабых“ уровней объясняется не параллельной или антипараллельной ориентацией ядерных спинов, а тем фактом, что для „слабых“ уровней ядерные спины направлены под углом 60° один к другому, так что их результирующая $T=1$, тогда как для „сильных“ уровней спины ядер могут быть как параллельны, так и антипараллельны.

В общем случае результирующий ядерный спин может принимать значения $T=2I, (2I-1), \dots, 0$, причем четные числа относятся к симметричным вращательным уровням, а нечетные — к антисимметричным, или наоборот. Если составить две суммы, первую — из статистических весов $2T+1$ для четных значений T , а вторую — из статистических весов $2T+1$ для нечетных значений T , то отношение этих сумм будет равно $I+1:I$. Следовательно, это отношение должно представлять собой отношение R

интенсивностей сильной линии к слабой для ядерного спина I :

$$R = \frac{I+1}{I}. \quad (3.121)$$

Следовательно, величину ядерного спина можно получить из наблюдаемого чередования интенсивностей, и действительно таким путем удалось определить некоторые ядерные спины, в том числе и несколько таких спинов, которые нельзя было определить из сверхтонкой структуры атомных спектров (см. А. А., гл. V). Когда $I=0$, имеем $R=\infty$, и каждая вторая линия исчезает, что мы уже видели выше. Обратно, если каждая вторая линия исчезает, как в случае O_2 и некоторых других молекул с одинаковыми ядрами, то отсюда с определенностью можно заключить, что ядерный спин $I=0$.

Влияние статистики ядер. Представим себе сосуд, в котором заключен газ, состоящий, например, из ядер He (для которых из полосатых спектров известно, что $I = 0$). Тогда с помощью волновой механики можно исследовать движение ядер в этой системе. Теоретические исследования показывают, что собственная функция всей системы при обмене двух ядер или остается неизменной, или меняет знак, т. е. является симметричной или антисимметричной. При этом, как и раньше, остается справедливым строгое правило отбора „симм. $\leftrightarrow$ антисимм.“. Если все ядра He в сосуде находились в какой-то момент времени в одном из симметричных состояний, то они будут всегда оставаться в симметричных состояниях. В этом случае они будут подчиняться особой статистике — статистике Бозе-Эйнштейна, или, короче, статистике Бозе, которая характерным образом отличается от классической статистики Максвелла-Больцмана (другой тип распределения скоростей). Если, наоборот, все ядра He находились первоначально в антисимметричных состояниях, то они должны всегда оставаться в антисимметричных состояниях. В этом случае, однако, они будут подчиняться другой статистике — статистике Ферми-Дирака или, короче, статистике Ферми¹⁾ (с распределением скоростей, отличным от распределения скоростей по статистике Бозе или классической статистике).

Характер симметрии, „симметрия или антисимметрия по отношению к обмену двух ядер“, не изменяется, даже когда ядра He образуют атомы He, присоединяя к себе каждый по два электрона, или образуют, попарно, молекулы He₂. Ядра He, подчиняющиеся в свободном состоянии статистике Бозе, дали бы вышеупомянутые симметричные молекулярные состояния, а ядра He, подчиняющиеся в свободном состоянии статистике Ферми, дали бы антисимметричные молекулярные состояния.

Было бы чрезвычайно странно, если бы газ, состоящий, например, из ядер He, состоял из двух модификаций, которые ни при каких обстоятельствах не могли бы перейти одна в другую и которые подчинялись бы совершенно различным статистикам. В действительности полосатый спектр He₂ (см. выше) показывает, что антисимметричные уровни совсем отсутствуют; это означает, что в природе встречаются только такие ядра He, которые подчиняются статистике Бозе, а ядра, подчиняющиеся статистике Ферми, отсутствуют²⁾, или, другими словами, ядра He всегда подчиняются статистике Бозе. Это является характерным свойством ядер He.

Исследования полосатых спектров показали, что то же самое справедливо для всех исследованных до сих пор ядер, имеющих спин $I = 0$ (см. табл. 38). Таким образом, мы можем рассматривать подчинение статистике Бозе как характерное свойство ядер, спин которых $I = 0$.

В согласии с вышесказанным, надо ожидать, что атомные ядра со спином $I \neq 0$ будут также следовать одной из двух статистик, а не обоим сразу. Тогда возникает вопрос, как объяснить тот факт, что для молекул с одинаковыми ядрами ($I \neq 0$) в действительности имеют место обе системы термов — симметричных и антисимметричных, причем в их полосатых спектрах наблюдается только чередование интенсивностей, а не исчезновение каждой второй линии. Чтобы понять этот факт, мы должны считать, что полный запрет переходов между состояниями распространяется только на те состояния, полные собственные функции которых имеют различную симметрию, и что в зависимости от этой полной собственной функции ядра будут подчиняться статистике Бозе или статистике Ферми. Если ядра имеют спин $I \neq 0$, то полная собственная функция зависит также от ориентации этих спинов. В нулевом приближении, которое является здесь очень хорошим приближением, новая полная собственная функция представляет собой произведение старой функции ψ , которую мы можем назвать функцией координат³⁾, и так называемой спиновой функции β , которая зависит от ориентации спинов:

$$\psi' = \psi \cdot \beta. \quad (3.122)$$

Более детальное рассмотрение, аналогичное тому, которое проводилось нами для случая электронного спина (см. А. А.), показывает, что функция ядерного спина β симметрична в ядрах для $T = 2I, (2I - 2), (2I - 4), \dots, 0$ и антисимметрична для промежуточных значений. Таким образом, с помощью соответствующего выбора β (и T) полная функция ψ' может быть сделана симметричной как для симметричной, так и для антисимметричной ψ , или же может быть сделана антисимметричной при соответствующем, но уже другом выборе β и T . Это означает, что для ядер, подчиняющихся статистике Бозе, так же как и для ядер, подчиняющихся статистике Ферми, в случае $I \neq 0$, могут

¹⁾ Различие между тремя статистиками становится заметным при очень низких температурах. При этом газ, не следующий классической статистике, называется „вырожденным“ газом.

²⁾ Следует заметить, что вывод относительно статистики ядра He, основанный на наблюдении полосатых спектров, вначале не являлся вполне достоверным. Давая другое объяснение электронной структуре молекулы He₂, можно было бы применить к ядру He статистику Ферми-Дирака. Однако опыты с рассеянием α -частиц в He окончательно подтвердили, что для ядра He справедлива статистика Бозе-Эйнштейна.

³⁾ В нее входит спин электрона.

иметь место все вращательные уровни (как четные, так и нечетные), однако, только при определенных значениях ядерного спина. Все эти соотношения приведены в табл. 15.

Таблица 15

Симметрия собственных функций при $I \neq 0$

Функция координат ψ	Функция спина ядра β	Спин ядра T	Полная функция	Статистика
симм.	симм.	$2I, 2I-2, \dots$	симм.	Бозе
	антисимм.	$2I-1, 2I-3, \dots$	антисимм.	
антисимм.	симм.	$2I, 2I-2, \dots$	антисимм.	Ферми
	антисимм.	$2I-1, 2I-3, \dots$	симм.	

Из этой таблицы мы видим, что для статистики Бозе состояния с симметричными функциями координат имеют больший статистический вес, тогда как для статистики Ферми больший статистический вес имеют состояния с антисимметричными функциями координат. Для краткости мы будем называть состояния с симметричными функциями координат симметричными состояниями, а состояния с антисимметричными функциями координат — антисимметричными состояниями.

Для N_2 с ядерным спином $I = \frac{1}{2}$ антисимметричные уровни (которые в основном состоянии представляют собой уровни с нечетными номерами) имеют больший статистический вес (см. фиг. 61,а). Отсюда следует, что ядра Н (протоны) подчиняются статистике Ферми. С другой стороны, спектр показывает, что для D_2 симметричные (четные) уровни имеют больший статистический вес (см. фиг. 61,б). Поэтому ядра D (дейтроны) подчиняются статистике Бозе. То же самое следует из комбинационного спектра N_2 для ядра N (см. фиг. 36,а). Значение этих результатов для теории строения ядер мы рассмотрим вкратце в гл. VIII.

Вероятность перехода между двумя состояниями с различной симметрией полных собственных функций ψ' равна нулю (см. выше).

То же самое, однако, имеет место и для функции координат до тех пор, пока решение (3.122) является возможным, так как в этом случае, например, для дипольного излучения

$$\int \psi'_n \psi_m^* (\Sigma e_i x_i) d\tau' = \int \psi_n \psi_m^* (\Sigma e_i x_i) d\tau \int \beta_n \beta_m^* d\sigma, \quad (3.123)$$

где $d\tau'$, $d\tau$ и $d\sigma$ — элементы объема всего конфигурационного пространства, только координатного пространства и пространства спиновых координат соответственно. Но $\int \psi_n \psi_m^* (\Sigma e_i x_i) d\tau$ равно нулю, если две функции координат ψ_n и ψ_m имеют противоположную симметрию. То же самое справедливо и для переходов, осуществляющихся другим путем. Таким образом, в этом приближении переходы между симметричными и антисимметричными состояниями не происходят даже тогда, когда спин ядра не равен нулю. Однако, если принять во внимание взаимодействие ядерного спина с остальной частью молекулы, то выражение (3.122) полной собственной функции и поэтому также выражение (3.123) для матричных элементов уже не являются, строго говоря, возможными. Вследствие этого даже если $\int \psi_n \psi_m^* (\Sigma e_i x_i) d\tau$ равен нулю, полная вероятность перехода $\int \psi'_n \psi_m^* (\Sigma e_i x_i) d\tau'$ может, хотя и очень незначительно, отличаться от нуля. Таким образом, если $I \neq 0$, то имеется некоторая небольшая вероятность переходов между симметричными и антисимметричными состояниями; например, в результате столкновений могут иметь место переходы с четных на нечетные уровни N_2 , D_2 , N_2 , ... (см. фиг. 61). Однако, благодаря малой величине магнитного момента, связанного со спином ядра, взаимодействие его с остальной частью молекулы действительно очень мало, и вследствие этого вероятность переходов между симметричными и антисимметричными состояниями чрезвычайно мала, она настолько мала, что обратная ей величина, среднее время жизни, измеряется годами.

Связь между спином ядра и остальными моментами молекулы должна приводить, как и в случае атомов, к сверхтонкой структуре ядра. До сих пор такую сверхтонкую

структуру еще не удалось наблюдать с достоверностью (см., однако, [343a], [286a] и [505a]). Она должна, конечно, наблюдаться и для молекул с неодинаковыми ядрами.

Орто- и пара-модификации. Мы уже установили выше, что при ядерном спине $I \neq 0$ запрет переходов между симметричным и антисимметричным состояниями (3.119) соблюдается не абсолютно строго, но все же настолько (благодаря малой величине связи между ядерным спином и остальной частью молекулы), что только по истечении многих месяцев, если не лет, молекула, например молекула газообразного водорода, переходит с четного вращательного уровня на нечетный. Вследствие этого, как было впервые указано Деннисоном [181], такие газы, как H_2 , D_2 , N_2 и т. д., можно рассматривать как смесь двух модификаций — симметричной, которой соответствуют только четные вращательные уровни, и антисимметричной, которой соответствуют только нечетные вращательные уровни. В случае H_2 одна модификация имеет антипараллельные, а другая — параллельные ядерные спины.

Действительно, в случае водорода эти две модификации можно получить отдельно. Если охладить газ до очень низкой температуры (температуры жидкого H_2), не принимая во внимание запрета „сimm. $\leftrightarrow$ антисimm.“, то можно ожидать, что практически все молекулы перейдут на самый низкий вращательный уровень, $J=0$. Если же принять во внимание правило отбора, то только те молекулы, которые первоначально находились на более высоких четных вращательных уровнях, перейдут в самое низкое четное состояние, $J=0$, тогда как все молекулы, находившиеся первоначально на более высоких нечетных вращательных уровнях, перейдут в самое низкое нечетное состояние, $J=1$ (см. фиг. 61,а). Это означает, что распределение вращательных уровней не соответствует тепловому равновесию. Однако, если держать газ достаточно долгое время (много недель или месяцев) при низкой температуре, то даже те молекулы, которые находились вначале в состоянии $J=1$, будут постепенно переходить в состояние $J=0$, принадлежащее к симметричной системе, т. е. постепенно будет достигнуто тепловое равновесие. Если затем газ нагреть опять до нормальной температуры, то сначала молекулы смогут переходить с $J=0$ только на четные (симметричные) высшие уровни, а на нечетные (антисимметричные) уровни перейти не смогут (вследствие запрета „сimm. $\leftrightarrow$ антисimm.“). Это означает, что в течение некоторого времени будет существовать только одна модификация.

Бонгеффер и Хартек [118] и, почти одновременно, Эйкен и Хиллер [206] впервые произвели эксперименты, которые удивительным образом подтвердили вышеприведенные теоретические выводы, основанные на применении волновой механики к молекуле. Первые из вышеупомянутых авторов сделали важное открытие, заключающееся в том, что путем прибавления активированного древесного угля к водороду при низкой температуре можно быстрее достигнуть теплового равновесия, и таким образом, нет необходимости держать водород при низкой температуре недели или месяцы. Тот факт, что после повышения температуры опять до прежнего нормального значения действительно имеется только одна модификация, был, во-первых, доказан наблюдениями над теплопроводностью и теплоемкостью, различие между которыми для отдельной модификации и для смеси оказалось именно таким, какого надо было ожидать; во-вторых, этот факт был доказан исследованиями спектра, которые показали, что полученный вышеупомянутым способом газ не содержит в своем спектре наиболее интенсивных линий спектра смеси (отсутствует каждая вторая линия, так же как для $I=0$). Таким образом, после такого преобразования все молекулы находятся на нечетных

вращательных уровнях, тогда как в нормальном водороде только три четверти всех молекул находятся на нечетных уровнях.

Превращение такой модификации в обычную смесь было исследовано при различных условиях (в частности, при высоких температурах и при наличии примеси парамагнитных газов), но мы здесь не будем заниматься рассмотрением результатов этих исследований. Подробные обзоры на эту тему были даны Л. Фаркасом [214] и А. Фаркасом [48].

Модификация, имеющая больший статистический вес, обычно называется *орто*-модификацией, а модификация, имеющая меньший статистический вес, называется *пара*-модификацией. В соответствии с этим мы различаем *орто*-H₂ и *пара*-H₂, *орто*-D₂ и *пара*-D₂, *орто*-N₂ и *пара*-N₂ и т. д. До сих пор разделение было выполнено, кроме H₂, только для D₂ (А. и Л. Фаркас и П. Хартек [211] и К. Клазиус и Ф. Бартоломэ [159]). Для N₂, вследствие малой величины вращательных квантов, чтобы получить заметное обогащение одной модификацией, надо понизить температуру ниже 1°K. Надо заметить, что в то время как *пара*-модификации H₂ соответствуют четные уровни, *пара*-модификациям N₂ и D₂ соответствуют нечетные уровни. К обозначениям вращательных уровней, изображенных на фиг. 61, прибавлены буквы *о* (*орто*) и *р* (*пара*).

Изотопные молекулы. Если ядра в молекуле не одинаковы, то исчезает причина, вызывающая деление вращательных состояний на симметричные и антисимметричные, так как при обмене ядрами молекула переходит в отличную от первоначальной конфигурацию. Это относится даже к изотопным молекулам, таким как O¹⁶O¹⁸, C¹³⁵C¹³⁷ или N¹⁴N¹⁵. В результате мы не будем наблюдать в спектрах этих изотопных молекул ни чередования интенсивностей, ни исчезновения каждой второй линии. Было найдено, что это действительно имеет место (в электронных полосатых спектрах), и этот факт следует рассматривать как особенно разительное подтверждение предсказаний квантовой механики; например, в полосах молекулы O¹⁶O¹⁸ присутствуют все линии, тогда как в полосатом спектре O¹⁶O¹⁶ отсутствует каждая вторая линия; подобным же образом для полос HD не наблюдается чередования интенсивностей. В соответствии с этим эксперименты показывают, что для HD не существует двух модификаций, как для H₂ или D₂ ([211] и [159]). Молекула HD может беспрепятственно переходить с четного уровня на нечетный, например, путем столкновения.

г) Изотопический эффект

Колебание. Колебательная частота молекулы $\nu_{\text{кол}}$ зависит, согласно соотношению $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, от приведенной массы μ (если считать, что молекула совершает гармонические колебания).

Силовая постоянная k , определяющаяся только движением электронов, должна остаться такой же самой и для изотопных молекул, т. е. таких молекул, которые отличаются между собой только массой одного или обоих ядер, но не их атомным номером, и поэтому имеют одинаковую электронную конфигурацию (например, HCl³⁵, HCl³⁷; B¹⁰O, B¹¹O). Но так как приведенные массы μ для этих молекул различны, то колебательные частоты также должны быть различны между собой. Более тяжелые молекулы должны иметь меньшую колебательную частоту. Это легко себе представить, если вспомнить, что чем меньше масса, виющая на пружине, тем больше частота ее колебаний.

Если мы будем обозначать величины, относящиеся к более тяжелой изотопной молекуле, с помощью стоящего сверху индекса, а величины,

относящиеся к более легкому изотопу, оставим без индекса, то будем иметь, если считать колебания гармоническими,

$$\frac{\nu_{\text{кол}}^i}{\nu_{\text{кол}}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho \quad (3.124)$$

В соответствии с этим число ρ немного меньше единицы. При подстановке (3.124) в (3.131) получаем, что колебательные уровни двух изотопных молекул определяются следующим образом:

$$G = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad G^i = \omega^i \left(v + \frac{1}{2} \right) = \rho \omega \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (3.125)$$

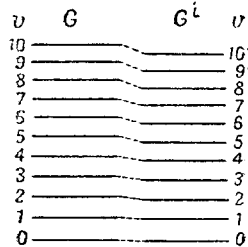
Для общего случая ангармонического осциллятора более подробное вычисление показывает, что

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

$$G^i = \rho \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.126)$$

На фиг. 62 показаны относительные положения колебательных уровней двух изотопных молекул, полученные на основе этих формул. Расстояние между соответствующими уровнями увеличивается с увеличением v . Уровни более легкого изотопа лежат всегда выше, чем уровни более тяжелого изотопа.

Этот изотопный эффект, которого надо было ожидать согласно теории, был впервые замечен во вращательно-колебательном спектре HCl Лумисом [456a] и независимо от него Кратнером [420b]. Cl имеет два изотопа с массами 35 и 37, и поэтому мы, на основании фиг. 62, должны были бы ожидать появления двух полос: одной — соответствующей HCl^{35} и другой — соответствующей HCl^{37} . Последняя полоса должна быть немного сдвинута в сторону больших длин волн по сравнению с полосой, соответствующей HCl^{35} . Действительно, при достаточном разрешении во вращательно-колебательных полосах наблюдается раздвоение всех линий; каждая линия сопровождается менее интенсивной линией, сдвинутой в сторону больших длин волн, причем расстояние между основной линией и ее спутником остается постоянным, как это видно из фиг. 33 для случая полосы 3—0¹). В табл. 16 сдвиги (средние для всех



Фиг. 62. Колебательные уровни двух изотопных молекул.

Слева показаны уровни более легкого изотопа, справа — более тяжелого; $\rho = 0,95$.

Таблица 16

Наблюдаемые и вычисленные колебательные изотопические смещения для инфракрасных полос молекулы HCl
(по данным Мейера и Левина [491] и Герцберга и Спинкса [318])

Полоса	$\Delta \nu_{\text{набл}}$	$\Delta \nu_{\text{выч}}$
1—0	2,01	2,105
2—0	4,00	4,053
3—0	5,834	5,845
4—0		7,481

линий), измеренные для трех полос 1—0, 2—0 и 3—0, сравниваются со сдвигами, вычисленными теоретически на основании (3.126). Мы видим, что согласие между теми и другими величинами очень хорошее.

Согласно (3.60), (3.59) и (3.126), частоты полос поглощения выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \nu &= (\omega_e - \omega_e x_e) \nu - \omega_e x_e \nu^2, \\ \nu^i &= (\rho \omega_e - \rho^2 \omega_e x_e) \nu - \rho^2 \omega_e x_e \nu^2. \end{aligned} \quad (3.127)$$

Здесь члены, содержащие ν в более высоких степенях, не принимаются во внимание. Изотопический сдвиг равняется, таким образом, следующему выражению:

$$\begin{aligned} \Delta \nu &= \nu - \nu^i = \omega_e (1 - \rho) \nu - \omega_e x_e (1 - \rho^2) \nu - \omega_e x_e (1 - \rho^2) \nu^2 = \\ &= (1 - \rho) \{ [\omega_e - \omega_e x_e (1 + \rho)] \nu - \omega_e x_e (1 + \rho) \nu^2 \}. \end{aligned}$$

Если ρ мало отличается от единицы, то можно также писать, согласно (3.61):

$$\Delta \nu = (1 - \rho) \nu \Delta G \nu + \frac{1}{2}. \quad (3.128)$$

Вскоре после открытия тяжелого водорода Ури, Брикуэдде и Мэрфи [676] инфракрасный спектр изотопной молекулы H^2Cl^{35} (H^2Cl^{37}), присутствующей в малой концентрации в обычном HCl , был исследован Харди, Баркером и Деннисоном [280]. В этом случае ρ^2 равно приблизительно $1/2$ и благодаря этому изотопический сдвиг между H^1Cl^{35} и H^2Cl^{35} (или между H^1Cl^{37} и H^2Cl^{37}) настолько велик, что полосы лежат в совершенно различных спектральных областях. Основная полоса обычного HCl лежит при $3,46 \mu$, а основная полоса H^2Cl лежит при $4,78 \mu$. Было найдено, что сдвиг в точности соответствует вышеприведенной формуле (3.126).

Вращение. Подобно силовым константам расстояния между ядрами изотопных молекул точно равны друг другу вследствие того, что движения электронов в этих молекулах практически совершенно одинаковы. Однако вращательные термы двух изотопных молекул будут различны [см. (3.7)] благодаря различию μ . Так как $I^i = \mu^i r^2$, то, вводя ρ из (3.124), получим:

$$F = BJ(J+1), F^i = B^i J(J+1) = \rho^2 BJ(J+1). \quad (3.129)$$

Вращательные уровни двух изотопных молекул показаны на фиг. 63.

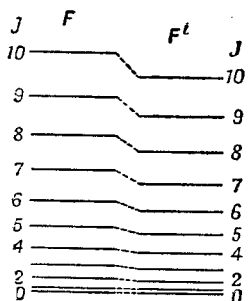
Вращательный эффект складывается, конечно, с колебательным эффектом, и поэтому расстояния между линиями вращательно-колебательной полосы изотопной молекулы не будут в точности равны расстояниям между линиями соответствующей полосы „нормальной“ молекулы; или, другими словами, изотопические смещения для соответствующих линий двух полос будут отличаться друг от друга. Это показано схематически на фиг. 64, где нулевые линии двух полос изображены одна над другой, тогда как в действительности они находятся друг от друга на расстоянии, равном колебательному изотопному смещению. Вращательный эффект наблюдается, например, для полосы 3—0 HCl [318].

Так как вращательный терм F обычно мал по сравнению с колебательным термом G , то вращательный изотопный эффект также обычно мал по сравнению с колебательным изотопным эффектом. В полосе 3—0 HCl вращательный эффект для наблюдаемых линий меньше $0,2 \text{ см}^{-1}$, тогда как колебательное смещение составляет $5,8 \text{ см}^{-1}$.

1) В случае кривой поглощения полосы 1—0, приведенной на фиг. 32, дисперсия слишком мала для разрешения дублетов, особенно вследствие того, что расстояние между линиями дублетов составляет только одну треть соответствующего расстояния в полосе 3—0.

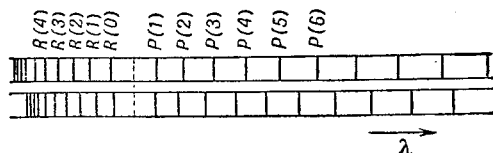
Для случая колеблющегося ротатора соотношение (3.129) надо несколько изменить. Более подробное вычисление показывает, что вращательные постоянные B_e^i , α_e^i и D^i изотопной молекулы выражаются следующим образом:

$$B_e^i = \rho^2 B_e; \quad \alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e; \quad D^i = \rho^4 D. \quad (3.130)$$



Фиг. 63. Вращательные уровни двух изотопных молекул.

Слева показаны уровни более легкого изотопа, справа — более тяжелого; $\rho = 0,95$. Самые нижние уровни, $J=0$, лежат на одинаковой высоте, однако в действительности это не имеет места вследствие наличия колебательного эффекта.



Фиг. 64. Вращательный изотопический эффект вращательно-колебательной полосы.

На верхней схематической спектрограмме показана полоса более легкого изотопа, на нижней — более тяжелого (см. фиг. 52). Чтобы был виден чистый вращательный эффект, нулевые линии обеих полос изображены одна под другой, тогда как в действительности они не совпадают, а находятся на некотором расстоянии друг от друга (колебательный сдвиг). Величина вращательного изотопического эффекта обычно значительно меньше, чем это изображено на данной спектрограмме.

Отсюда следует, что для вращательного изотопического эффекта [согласно (3.83) и (3.87)] имеем:

$$\begin{aligned} \Delta \nu_r = \nu_r - \nu_r^i = (1 - \rho^2) [B_e' J'(J' + 1) - B_e'' J''(J'' + 1)] - \\ - (1 - \rho^3) \left[\alpha_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) J'(J' + 1) - \alpha_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) J''(J'' + 1) \right] - \\ - (1 - \rho^4) [D' J'^2 (J' + 1)^2 - D'' J''^2 (J'' + 1)^2]. \end{aligned} \quad (3.131)$$

Здесь $\nu_r (= F' - F'')$ — вращательная часть волнового числа линии. Для вращательно-колебательного спектра $B_e' = B_e''$, $\alpha_e' = \alpha_e''$ и $D' \approx D''$. Второй и третий члены в (3.131) обычно очень малы по сравнению с первым. Поэтому мы можем считать в первом достаточно хорошем приближении, что

$$\Delta \nu_r = (1 - \rho^2) \nu_r. \quad (3.132)$$

В этой формуле второй и третий члены (3.131) до некоторой степени учтены. Таким образом, вращательное изотопическое смещение пропорционально, с хорошей степенью приближения, расстоянию от нулевой линии (см. фиг. 64).

Точное измерение изотопического эффекта дает возможность получить точное значение отношения масс тех двух изотопных атомов, с которыми мы имеем дело (из $\rho = \sqrt{\mu/\mu^i}$). При благоприятных условиях точность полученного таким образом отношения масс сравнима с точностью масс-спектрографических значений. Кроме того, изучение изотопического эффекта в электронных полосатых спектрах (см. гл. IV) привело к открытию новых изотопов и подтвердило справедливость квантовомеханической формулы для энергии осциллятора.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Полосатые спектры, наблюдаемые в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (см. гл. II), нельзя, очевидно, интерпретировать как простые вращательные или вращательно-колебательные спектры, так как они обычно имеют более сложную структуру, чем та, которую можно было бы ожидать согласно теории этих спектров (гл. III). Кроме того, частота в видимой и ультрафиолетовой областях слишком велика для вращательной или колебательной частоты. Повидимому, наиболее вероятно, что происхождение этих видимых и ультрафиолетовых полосатых спектров объясняется электронными переходами в молекулах (т. е. их можно интерпретировать как электронные полосатые спектры). Такая интерпретация соответствует интерпретации видимых и ультрафиолетовых линейчатых спектров, происхождение которых объясняется электронными переходами в атомах (гл. I). В настоящей главе мы увидим, что эта интерпретация действительно является правильной.

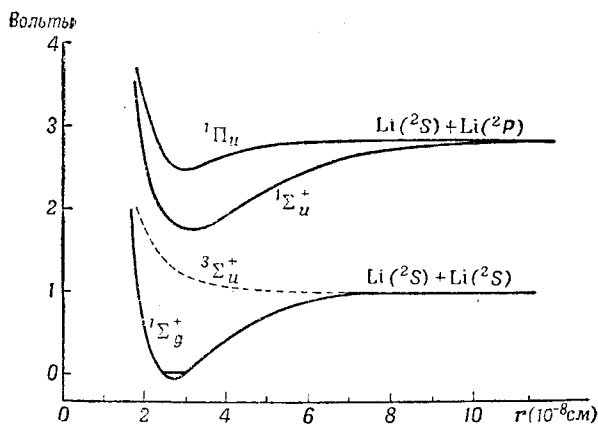
1. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ

Связь атомных ядер в молекуле осуществляется с помощью электронов, так как, согласно закону Кулона, сами ядра отталкиваются друг от друга. Как и для атомов, мы должны ожидать, что имеются различные электронные состояния молекулы, зависящие от „орбит“, на которых находятся электроны. Мы будем говорить более подробно об этих электронных движениях в двух следующих главах. Упомянем, однако, о том, что различные типы электронных состояний обозначаются символами Σ , Π , Δ , ... в соответствии с символами S , P , D , ... для атомов. Разности энергий между различными электронными состояниями имеют тот же порядок величины, как и в случае атомов (от 1 до 20 eV).

Электронная энергия и потенциальные кривые; устойчивые и неустойчивые молекулярные состояния. Для данного электронного состояния электронная энергия зависит от междиядерного расстояния r . Благодаря тому, что масса электрона мала по сравнению с массой ядра, электроны двигаются гораздо быстрее, чем ядра. Во время движения последних электронная энергия принимает в любой момент времени значение, соответствующее их положению в данный момент. Таким образом, электронная энергия прибавляется к энергии кулонового отталкивания ядер и дает потенциальную энергию, под влиянием которой ядра совершают колебания. Устойчивое состояние молекулы возможно только в том случае, если потенциальная энергия, изменяющаяся в зависимости от междиядерного расстояния, имеет минимум. Если минимум отсутствует, то это означает, что оба атома отталкиваются друг от друга и что устойчивая молекула не может образоваться в данном электронном состоянии.

Зависимость электронной энергии от расстояния между ядрами различна для каждого электронного состояния. Это станет для нас

совершенно очевидным, если мы рассмотрим молекулу, имеющую только два электрона, например, H_2 . Если один из электронов движется на большом расстоянии от ядер (большое главное квантовое число), то в этом случае притяжение между двумя атомами будет, очевидно, совершенно другое, чем в том случае, когда оба электрона находятся очень близко от ядер. Таким образом, каждое электронное состояние характеризуется определенной потенциальной кривой, которая может иметь более или менее глубокий минимум (кривая притяжения, устойчивое молекулярное состояние) или же может не иметь минимума (кривая отталкивания, неустойчивое молекулярное состояние).



Фиг. 65. Потенциальные кривые различных электронных состояний молекулы Li_2 (по Мэлликену [514]).

Состояние, соответствующее отталкиванию (пунктирная потенциальная кривая), непосредственно не наблюдалось.

Вышесказанное иллюстрируется потенциальными кривыми молекулы Li_2 , получаемыми путем анализа полосатых спектров и изображенными на фиг. 65 (терминологию см. в гл. V и VI). Кривая, обозначенная через $^3\Sigma_u^+$, не имеет минимума; поэтому такое электронное состояние неустойчиво.

Выражение для полной энергии. При рассмотрении электронных переходов в двухатомных молекулах обычно принимают энергию, соответствующую минимуму потенциальной кривой, $E_{эл}$, за электронную энергию состояния. Минимум самого низкого электронного состояния (основного электронного состояния) молекулы почти всегда выбирается за нулевую точку энергетической шкалы. Для атомов выбор нулевой точки производится иначе.

В каждом устойчивом электронном состоянии молекула может совершать колебания относительно положения равновесия, т. е. может иметь некоторую колебательную энергию $E_{кол}$, и может также вращаться, т. е. иметь некоторую вращательную энергию $E_{вр}$. Таким образом, полная энергия E молекулы равна с очень хорошим приближением сумме трех составных частей:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} \quad (4.1)$$

или, если мы напомним уравнение в единицах волновых чисел (в значениях термов),

$$T = T_{эл} + G + F. \quad (4.2)$$

Для колебаний и вращения молекулы в различных электронных состояниях мы воспользуемся моделью колеблющегося ротатора (гл. III) и напишем:

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (4.3)$$

и

$$F = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (4.4)$$

Согласно тому, что было сказано в предыдущей главе, F мало по сравнению с G . Вообще говоря, мы можем пренебречь вторым членом в выражении для F . Константы в G и F имеют, конечно, различную величину для различных электронных состояний молекулы.

Вводя в F величину B_v , которая зависит от v , согласно (3.83), мы учитываем взаимодействие между колебанием и вращением. Подобным же образом, если мы выберем ω_e и $\omega_e x_e$ так, чтобы они соответствовали потенциальной кривой, мы примем во внимание взаимодействие между колебанием и электронным движением, так как потенциальная кривая представляет собой кривую электронной энергии. Мы пренебрегаем пока взаимодействием между электронным движением и вращением молекулы. Этот вопрос будет подробно рассматриваться в следующей главе. Это взаимодействие внесит, повидимому, только небольшую поправку.

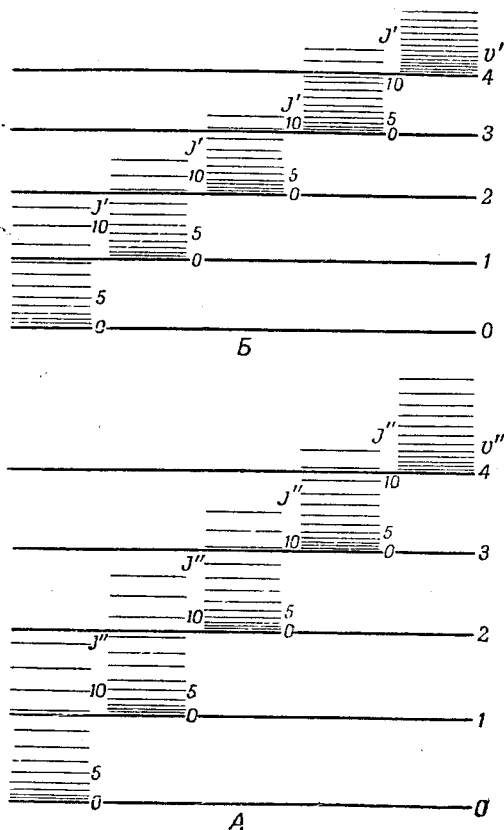
Для иллюстрации мы приводим на фиг. 66 графическое изображение двух различных электронных состояний с их колебательными и вращательными уровнями.

Полная собственная функция. В квантовой механике существует следующая теорема: энергию атомной системы можно пред-

Фиг. 66. Колебательные и вращательные термы двух электронных состояний A и B молекулы.

В каждом случае приведено только несколько первых вращательных и колебательных уровней.

ставить в виде суммы независимых частей только в том случае, если можно ввести такие координаты, при которых собственная функция будет равна произведению функций отдельных координат или групп координат, или, другими словами, если данное волновое уравнение разделяется в этих координатах. Как показали Борн и Оппенгеймер [122], такой случай имеет место (с очень хорошим приближением) для двухатомной молекулы, если испытываемые ею колебание и вращение не слишком сильны. Полную собственную функцию можно представить в виде произведения электронной собственной функции ψ_{el} , зависящей только от координат



(и при этом от квантовых чисел) электронов, колебательной собственной функции $\psi_{\text{кол}}$, зависящей только от междядерного расстояния r (и при этом от колебательного квантового числа v) и вращательной собственной функции $\psi_{\text{вр}}$, зависящей только от ориентации молекулы в пространстве (и при этом от вращательного квантового числа J):

$$\psi = \psi_{\text{эл}} \psi_{\text{кол}} \psi_{\text{вр}}. \quad (4.5)$$

Мы должны теперь решить вопрос, действительно ли структура наблюдаемых систем полос (см. гл. II) объясняется переходами, которые, согласно квантовой теории, могут происходить между двумя электронными состояниями, как на фиг. 66. В этой главе мы рассмотрим только простые электронные состояния (одиночные состояния; см. гл. V).

2. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Общие формулы. Пользуясь условием частот Бора (1.6) и уравнением (4.2), мы находим, что волновые числа спектральных линий, испускаемых или поглощаемых молекулой, выражаются следующим образом:

$$\nu = T' - T'' = (T'_{\text{эл}} - T''_{\text{эл}}) + (G' - G'') + (F' - F''), \quad (4.6)$$

где буквы с одним штрихом относятся к верхнему состоянию, а буквы с двумя штрихами — к нижнему состоянию. Из уравнения (4.6) следует, что испускаемую или поглощаемую частоту можно рассматривать как сумму трех составных частей:

$$\nu = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{кол}} + \nu_{\text{вр}}. \quad (4.7)$$

Для данного электронного перехода $\nu_{\text{эл}} = (T'_{\text{эл}} - T''_{\text{эл}})$ представляет собой константу. Согласно (4.6), переменная часть $\nu_{\text{кол}} + \nu_{\text{вр}}$ имеет такой же вид, как в случае вращательно-колебательного спектра. Существенное различие заключается в том, что G' и G'' принадлежат теперь к различным сериям колебательных термов с различными ω_e и $\omega_e x_e$ и что G' может теперь быть меньше, чем G'' . Подобным же образом F' и F'' принадлежат к двум совершенно различным сериям вращательных термов с различными B_e и α_e .

Так как F , вообще говоря, мало по сравнению с G (см. выше), мы можем на время пренебречь $\nu_{\text{вр}} = (F' - F'')$, чтобы получить общую картину. Рассмотрение переходов между состояниями, для которых вращение не имеет места, т. е. $F' = F'' = 0$, дает нам картину грубой структуры, называемой также колебательной структурой, так как меняется только $\nu_{\text{кол}}$.

Применяя (4.3) и (4.6), получим следующее выражение для колебательной структуры (для переходов между состояниями, при которых отсутствует вращение):

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{\text{эл}} + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega'_e y'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots - \\ - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega''_e y''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Это уравнение дает все возможные переходы между различными колебательными уровнями двух данных электронных состояний (см. фиг. 66). Рассмотрение правил отбора показывает, что при электронных переходах не существует строгого правила отбора для колебательного квантового числа v . В принципе каждое колебательное состояние верхнего электронного состояния может комбинировать с каждым колебательным состоянием

нижнего электронного состояния. Таким образом, согласно (4.8), мы можем ожидать большого числа „линий“.

Для краткости, некоторые авторы пользуются в формуле (4.8) сокращенным символом u вместо $v + \frac{1}{2}$. Эту формулу можно также написать в следующем простом виде:

$$v = v_{00} + \omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 + \omega'_0 y'_0 v'^3 + \dots - (\omega''_0 v'' - \omega''_0 x''_0 v''^2 + \omega''_0 y''_0 v''^3 + \dots). \quad (4.9)$$

Член v_{00} не зависит от v' и v'' в (4.8), [т. е. он представляет собой частоту перехода $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ (0—0 полоса)]. Из сравнения (4.8) и (4.9) видно, что

$$v_{00} = v_{эл} + \left(\frac{1}{2} \omega'_e - \frac{1}{4} \omega'_e x'_e + \frac{1}{8} \omega'_e y'_e + \dots \right) - \left(\frac{1}{2} \omega''_e - \frac{1}{4} \omega''_e x''_e + \frac{1}{8} \omega''_e y''_e + \dots \right), \quad (4.10)$$

тогда как ω_0 , $\omega_0 x_0$ и $\omega_0 y_0$ определяются выражениями (3.59). Величина $\omega_e y_e = \omega_0 y_0$ обычно очень мала, и ею часто можно пренебречь. Тогда теоретическое уравнение (4.9) совпадает с эмпирическим уравнением (2.4) для системы полос.

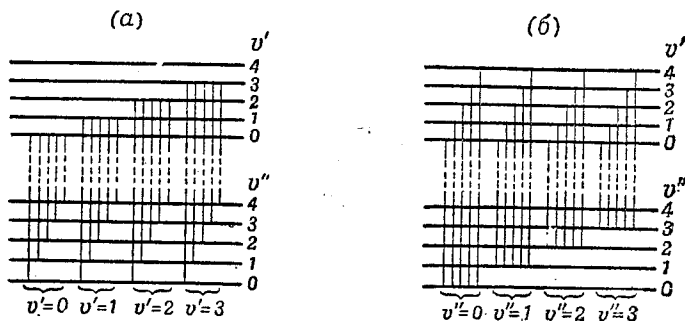
В гл. II мы видели, что в некоторых случаях к уравнению (2.4) надо добавить члены, содержащие v в третьей степени, в соответствии с членами, содержащими v^3 в (4.9). Поэтому мы приходим к выводу, что система полос того типа, который описан в гл. II, представляет собой совокупность переходов между двумя различными электронными состояниями молекулы (т. е. соответствует одной линии или одному мультиплету атомного спектра). Согласно (2.4) и (4.9), эмпирические константы a' и a'' должны быть идентичны колебательным частотам ω'_0 и ω''_0 , а эмпирические константы b' и b'' — ангармоничностям $\omega'_0 x'_0$ и $\omega''_0 x''_0$, из которых можно с помощью (3.59) сразу получить ω_e и $\omega_e x_e$. Переменные целые числа, которые были сперва эмпирически введены в серии полос, представляют собой колебательные квантовые числа верхнего и нижнего электронных состояний. Таким образом, на основе анализа грубой структуры системы полос в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, мы можем вычислить положение колебательных уровней, колебательные частоты и ангармоничности, так же как и силовые постоянные молекулы для двух электронных состояний. Наконец, из эмпирической константы v_{00} (т. е. волнового числа 0—0 полосы) и из соотношения (4.10) мы получаем $v_{эл}$ — разность электронных энергий двух состояний. Эта величина ($v_{эл}$) называется также началом системы полос.

Тот факт, что появляются не просто отдельные линии, соответствующие волновым числам (4.8), а целые полосы, объясняется вращением, что мы покажем более подробно в следующем разделе. Формулы (4.8) и (4.9) относятся к так называемому началу (нулевой линии) полос ($J' = 0 \rightarrow J'' = 0$). Наоборот, эмпирическая формула для грубой структуры полос относится обычно к кантам полос. Вследствие этого теоретические и эмпирические соотношения немного отличаются между собой. Об этих различиях мы будем также говорить в следующем разделе.

Примеры; графическое изображение. Все различные полосы в одном и том же горизонтальном ряду таблицы Деландра для PN (табл. 6) имеют одно и то же v' , т. е. одно и то же верхнее колебательное состояние при различных нижних колебательных состояниях v'' . Эти v'' -серии (поперечные серии Деландра) простираются от первой полосы ($v'' = 0$)

в сторону больших длин волн. Эти поперечные серии Деландра представлены графически на диаграмме уровней энергии (фиг. 67, а).

Однако с одинаковым правом можно считать, что система полос состоит из группы полос с постоянным v'' , т. е. из групп полос, соответствующих одному и тому же нижнему состоянию v'' и переменному v' (вертикальные ряды таблицы Деландра). Эти продольные серии (v' -серии) идут, начиная от первой полосы $v' = 0$, в сторону меньших длин волн. Они также изображены графически на диаграмме уровней энергии (фиг. 67, б).



Фиг. 67. Колебательные переходы между двумя электронными состояниями:

(а) — серии v'' ; (б) — серии v' . Отдельные серии указаны фигурными скобками. В каждом случае мы приводим только пять первых членов серии.

Сравнение двух диаграмм фиг. 67 с таблицей Деландра показывает, что постоянное расстояние соседних линий для двух первых поперечных серий Деландра ($v' = 0$ и $v' = 1$) дает первый колебательный квант $\Delta G'_{1/2}$ верхнего состояния, а постоянное расстояние между соседними линиями для следующих двух поперечных серий Деландра ($v' = 1$ и 2) дает второй колебательный квант $\Delta G'_{3/2}$ верхнего состояния и т. д. Для РН (табл. 6) полученные таким путем значения равны: 1088,3, 1071,3, 1060,1, 1043,2 см^{-1} и т. д. Подобным же образом расстояние соседних линий для первых двух продольных серий дает первый колебательный квант $\Delta G''_{1/2}$ нижнего состояния; аналогичным образом получают второй, третий и т. д. колебательные кванты. В случае РН значения $\Delta G''$ равны: 1321,5, 1309,5, 1294,2, 1280,4 см^{-1} и т. д. Согласно вышесказанному, равенство расстояний между соответствующими полосами поперечных и продольных серий Деландра подтверждает правильность расположения полос в таблице Деландра.

Согласно (3.62), приблизительно линейное уменьшение колебательных квантов дает коэффициенты $2\omega_0 x_0 = 2\omega_e x_e$ (если пренебречь $\omega_0 y_0$). Для РН мы получаем $\omega_0 x_0 = 7,5$ и $\omega_0' x_0' = 6,9 \text{ см}^{-1}$. Первый колебательный квант $\Delta G_{1/2} = \omega_0 - \omega_0 x_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e$. Отсюда для рассматриваемого случая получаем: $\omega_0 = 1095,8$, $\omega_e' = 1103,3$, $\omega_0'' = 1327,4$ и $\omega_e'' = 1334,3 \text{ см}^{-1}$. Более точные значения можно получить, если вычислить, согласно (4.9), положения всех полос, пользуясь при этом приведенными выше предварительными значениями для констант, и затем сравнить полученные результаты с наблюдаемыми. Возможное систематическое отклонение разностей между наблюдаемыми и вычисленными значениями можно легко исправить с помощью незначительного изменения констант. В случае РН окончательная формула (2,5) была получена именно таким путем. Полученные

из этого уравнения колебательные постоянные приведены в табл. 17, вместе с вычисленными с их помощью силовыми постоянными [см. формулу (3.68)].

Таблица 17
Колебательные и силовые константы верхнего и нижнего состояний
полос PN и четвертой положительной группы CO

		PN	CO
Нижнее состояние	ω_e''	1336,36 см ⁻¹	2169,32 см ⁻¹
	ω_0''	1329,38	2156,05
	$\omega_e'' x_e''$	6,98	13,278
	k_e''	$1,0146 \cdot 10^6$ дин/см	$1,9008 \cdot 10^6$ дин/см
Верхнее состояние	ν_e	39816,2 см ⁻¹	65074,3 см ⁻¹
	ν_{00}	39699,0	64746,5
	ω_e'	1102,05	1515,61
	ω_0'	1094,80	1498,36
	$\omega_e' x_e'$	7,25	17,2505
	k_e'	$0,6900 \cdot 10^6$ дин/см	$0,9278 \cdot 10^6$ дин/см

Нижнее состояние представляет собой нормальное состояние соответствующих молекул. В случае PN данные получены путем измерения кантов; поэтому истинные значения несколько отличаются от приведенных в таблице.

В качестве второго примера мы рассмотрим так называемую четвертую положительную группу CO, которая образует пространную систему

Таблица Деландра (схема нулевых линий)

Данные взяты из работ Берджа [103], Исти [203], Хэдрика и Фокса [283], Рида [582] и Герэ [250]. В случаях Шмида и Герэ [621] (см. стр. 127). Числа в скобках отличаются значительно меньшей точностью, чем

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	(64 703)	62 601,8	60 484,7	58 393,2	56 329,4	54 291,8	(52 266)			
1	66 231,3	64 087,6		59 881,6	57 818,3	55 780,6	53 768,5	51 782,4	49 823,4	(47 887)
2	67 674,8	65 533,1	63 416,1	61 325,2		57 224,2	55 212,9	53 227,7	51 268,2	49 334,5
3	69 037,8	66 944,3	64 828,1	(66 199)	60 674,5	58 636,3		54 640,3	52 680,6	50 747,2
4	70 469,5	68 323,4	(66 199)	64 116,5	62 055,3	(59 990)	58 002,9	(56 017)	(54 041)	52 125,2
5	71 807,2	69 666,1	(67 550)	65 458,2	61 356,6	(59 342)	57 360,0	55 400,9	(53 457)	
6	(73 093)	70 973,2	68 855,9	(66 754)	(64 714)	62 665,1		58 667,1		54 774,5
7		72 248,3	70 131,1		(65 971)		(61 908)			
8		(73 453)	71 370,8	(69 260)	(67 198)	(65 174)				
9			72 576,9	(70 466)		(66 360)				
10			73 750,0	(71 644)						
11			(74 902)	(72 791)	(70 717)					
12				(73 873)	(71 824)					
13					(72 893)		(67 773)	(65 765)		
14						(70 848)	(68 846)	(67 884)		

полос между 1300 и 2700 Å (см. спектрограмму фиг. 11,б, на которой приведена часть системы полос) и часто наблюдается в виде примеси в спектрах разряда. Система Деландра для этих полос дана в табл. 18. Здесь приведены нулевые линии полос (соответствующие переходу $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$; см. стр. 112), а не канты полос, как для PN в табл. 6. Значения разностей волновых чисел между соседними полосами опущены, чтобы не увеличивать размеры таблицы. Однако легко видеть, что разности между любыми двумя горизонтальными или любыми двумя вертикальными рядами постоянны в пределах точности измерений (от 2 до 3 см^{-1}). Описанным выше способом можно получить следующую формулу (Рид [582]):

$$\nu = 64746,5 + (1498,36 \nu' - 17,2505 \nu'^2) - (2156,05 \nu'' - 13,2600 \nu''^2 + 0,012 \nu''^3). \quad (4.11)$$

Полученные отсюда колебательные константы даны в табл. 17. Для PN, как и для CO, нижним состоянием является нормальное состояние (см. также диаграмму уровней энергии CO на фиг. 174).

Следует отметить, что первый колебательный квант CO в нижнем состоянии, полученный из табл. 18 как разность между первыми двумя вертикальными рядами ($2143,2 \text{ см}^{-1}$), совпадает, в пределах точности измерений, с первым колебательным квантом, полученным из инфракрасного и комбинационного спектров (см. стр. 73 и табл. 11). То же самое имеет место для второго колебательного кванта, величину которого можно определить из первого обертона в инфракрасном спектре. Такое согласие показывает, что нижнее состояние ультрафиолетовых полос действительно является нормальным состоянием молекулы (это также следует из того факта, что полосы наблюдаются в поглощении; см. фиг. 14); кроме того, это согласие подтверждает правильность интерпретации электронных полосатых спектров.

Поглощение. Мы уже отмечали в гл. II, что если система полос наблюдается в поглощении, то, вообще говоря, появляется только одна

Таблица 18

четвертой положительной группы CO

необходимости положение нулевых линий вычислялось из положения кантов с помощью вращательных постоянных без скобок. Кроме указанных, были измерены полосы: 9—22, 11—22, 12—22, 11—23, 12—23, 14—23 и 13—24

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
47 427,3 48 839,7 50 218,2 51 560,0 (52 866) (54 142)	(45 529) 46 959,2 48 335,4 49 678,2	45 101,9 46 480,7 47 821,9 49 130,0	(43 249) 44 649,9 45 992,8 47 300,3	(42 845) 44 187,4 45 496,1 46 770,2	42 408,2 43 716,6 44 990,5 (46 214)	40 655,3 (41 962) 43 238,1 44 476,5 (45 657)	(37 567) (40 234) 41 509,0 42 748,6 43 953,9	(35 866) (37 228) (39 817) 41 045,5 42 251,3 (43 403)	(36 842) 39 367,7 40 574,0 41 744,6 (43 986)	(36 469) 38 920,2 40 092,2 41 229,0	(37 278) 38 464,0 (39 580) (41 766)

продольная серия Деландра, а именно та, которая соответствует $v''=0$. Это кажется особенно удивительным в случае только что упомянутой системы полос СО, которая в спектре испускания состоит из многочисленных полос, приведенных в табл. 18, тогда как в поглощении заметную интенсивность имеют только полосы первого вертикального ряда этой таблицы. Спектр поглощения для рассматриваемой здесь системы СО дает спектрограмма фиг. 14. Из этой спектрограммы видно, что в спектре поглощения, кроме нескольких очень слабых полос, имеется только одна серия интенсивных полос, причем расстояние между соседними полосами медленно уменьшается в сторону меньших длин волн. Теперь этот экспериментальный результат можно легко объяснить.

При комнатной температуре практически все молекулы находятся на низшем колебательном уровне основного электронного состояния (см. табл. 14) и только очень малая часть молекул находится в более высоких колебательных состояниях. Поэтому при поглощении практически имеют место только переходы из нижнего колебательного состояния на различные колебательные уровни верхнего состояния (см. фиг. 69), так что мы получаем только одну серию полос (фиг. 68, сплошные линии в нижней части). Расстояния полос непосредственно дают колебательные кванты верхнего состояния. Согласно (14.9), при $v''=0$ формула для этой серии полос имеет следующий вид:

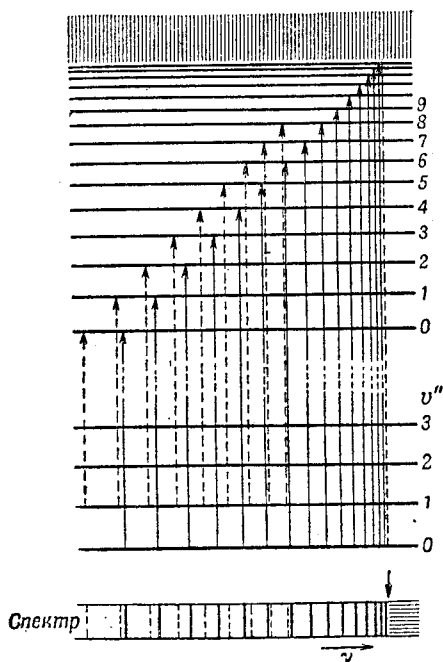
$$\nu = \nu_{00} + \omega'v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 + \dots \quad (4.12)$$

Согласно тому, что было сказано в гл. III, с увеличением v' колебательные кванты стремятся к нулю, и тогда к серии дискретных колебательных уровней присоединяется сплошной спектр термов. В соответствии с этим мы должны ожидать, что к серии дискретных полос поглощения присоединится сплошной спектр поглощения к той точке спектра, в которой расстояние между соседними полосами станет равным нулю (граница схождения полос). Этот непрерывный спектр поглощения соответствует диссоциации молекулы. Он также указан на фиг. 68. Такого рода континуум действительно наблюдался для ряда случаев, например, для J_2 (см. фиг. 15). В других случаях, таких, например, как СО (фиг. 14), сплошной спектр не наблюдается, так как интенсивность полос падает до нуля гораздо раньше, чем достигается граница дискретного спектра. В некоторых случаях, например, в случае F_2 , появляется только сплошной спектр. Мы подробно рассмотрим эти сплошные спектры в гл. VII.

В том случае, когда колебательные кванты основного состояния малы (как, например, для молекулы J_2), или тогда, когда температура высока, число молекул на первом или даже более высоком колебательном уровне основного состояния уже не настолько мало, чтобы им можно было бы пренебречь (см. табл. 14). В результате, при поглощении к поперечной серии Деландра $v''=0$ прибавляется серия $v''=1$ (и даже другие, более высокие серии), хотя и имеющая меньшую интенсивность. Расстояния между соседними полосами этих серий в точности равны соответствующим расстояниям в серии $v''=0$ (см. гл. II, раздел 1). Для аналитического представления надо пользоваться общей формулой (4.9). На фиг. 68 серия $v''=1$ указана пунктирными линиями. Такие полосы можно также наблюдать в поглощении при комнатной температуре в случае молекул с большими колебательными квантами, если пользоваться достаточно толстыми слоями поглощающего вещества или же (в случае газа) если работать при достаточно высоких давлениях. При этих условиях некоторое число полос с $v''=1$ наблюдается в спектре поглощения СО (фиг. 14).

Очевидно, что систему полос можно наблюдать в поглощении только тогда, когда ее нижнее электронное состояние является основным электронным состоянием молекулы. Для многих полос спектра испускания нижним состоянием является возбужденное электронное состояние молекулы, и поэтому эти полосы в поглощении не наблюдаются.

Возбуждение отдельных серий Деландра. Если облучать молекулярный газ светом с длиной волны, равной длине волны, соответствующей некоторой полосе поглощения, то молекулы поглощающего газа будут переходить только в верхнее состояние, соответствующее данной полосе поглощения. Возбужденные молекулы могут затем перейти на различные колебательные уровни основного состояния с испусканием света. Мы должны, таким образом, ожидать при флюоресценции появления серии $\nu' = \text{const}$, которая будет простирается от длины волны падаю-

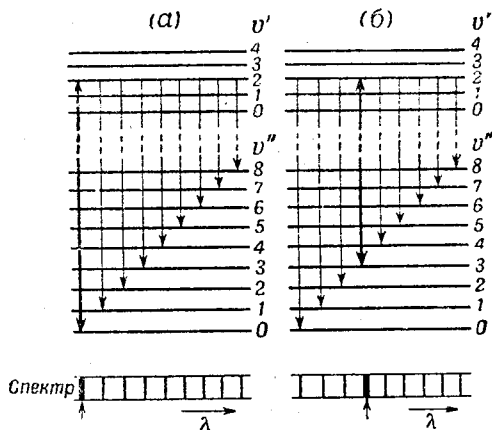


Фиг. 68. Диаграмма уровней энергии для серии полос поглощения с границей сходимости и сплошным спектром.

Переходы, которым соответствует начальное состояние $\nu'' = 1$, реализующееся при более высоких температурах, обозначены пунктиром. Внизу приведен спектр, получающийся в результате указанных переходов. Вертикальная стрелка на схематической спектрограмме указывает положение точки сходимости.

щего света в сторону больших длин волн, причем расстояние между соседними полосами будет уменьшаться. Это в точности соответствует наблюдениям резонансной флюоресценции (см. гл. II). Диаграмма уровней энергии, приведенная на фиг. 69, а, показывает, каким образом возникает такая резонансная серия. Можно видеть, что расстояния между соседними полосами флюоресценции равны колебательным квантам основного состояния.

Если полоса поглощения, приводящая к возбуждению флюоресценции, представляет собой полосу с $\nu'' \neq 0$, как это может иметь место для тяжелых молекул, имеющих малые колебательные кванты (например, J_2 , Na_2 и т. д., см. выше), то возможны, как и раньше, переходы из верхнего состояния ν' на все колебательные уровни нижнего состояния. Однако из фиг. 69, б можно сразу видеть, что полосы флюоресценции, для которых ν'' меньше, чем ν' для полосы возбуждения, лежат с ее

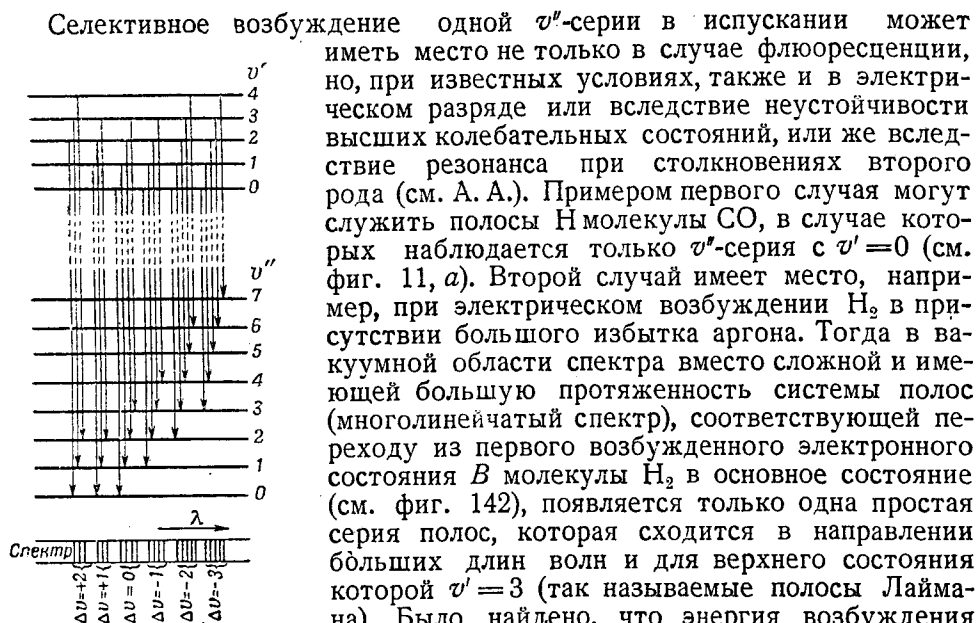


Фиг. 69. Диаграмма уровней энергии для резонансной серии.

(а) — без антистоксовых членов; (б) — с антистоксовыми членами. Линия, возбуждающая флюоресценцию, указана на диаграмме уровней энергии двойной стрелкой, а на спектре внизу — маленькой стрелкой.

коротковолновой стороны. Эти полосы называются антистоксовыми членами резонансной серии. В спектре флюоресценции Na_2 , который приводился нами ранее в качестве примера (фиг. 29), присутствует как резонансная серия с антистоксовыми линиями (верхние реперные линии), так и резонансная серия без антистоксовых линий (нижние реперные линии).

В принципе, резонансные серии можно наблюдать вплоть до точки сходимости, где $\Delta G'' = 0$. От этой точки начинается сплошной спектр, простирающийся в сторону больших длин волн (похожий до некоторой степени на сплошной спектр, идущий от точки сходимости полос поглощения в сторону меньших длин волн). В действительности такой случай сплошного спектра испускания с предшествующей серией полос не наблюдался, хотя известны случаи такого сплошного спектра, в котором полосы отсутствуют (см. гл. VII).



Фиг. 70. Диаграмма уровней энергии, изображающая диагональные серии Деландра в системе полос PN (см. фиг. 9).

Отдельные серии обозначены на схематической спектрграмме внизу фигурными скобками.

ния между соседними полосами Лаймана дают непосредственно колебательные кванты основного состояния молекулы H_2 (Витмер [718]).

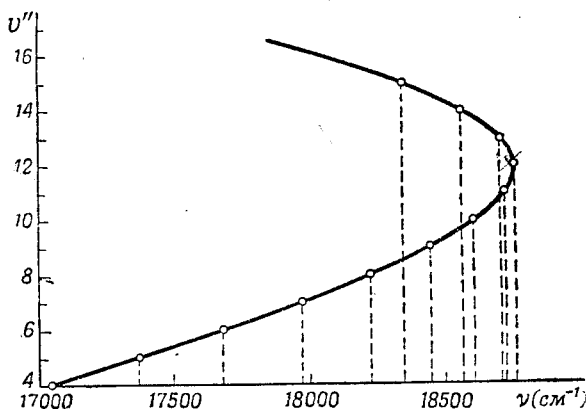
Диагональные группы полос. В гл. II мы уже видели, что если константы a' и a'' в (2.4) не очень отличаются между собой, т. е. если колебательные кванты верхнего и нижнего состояний имеют примерно одинаковую величину, то в спектре наблюдаются полосы, лежащие на диагонали в таблице Деландра (на диагонали, идущей от верхнего левого угла таблицы к правому нижнему ее углу), или же полосы, лежащие на линиях, параллельных этой диагонали, причем эти полосы образуют характеристические группы (диагональные группы), имеющие $\Delta v = v' - v'' = \text{const}$. То, что это действительно так, можно легко видеть на фиг. 70, на которой еще раз показаны колебательные переходы для молекулы PN. На этой диаграмме расстояние между вертикальными стрелками, изображающими переходы, пропорционально расстоянию между рассмат-

риваемыми полосами. Таким образом, проекция стрелок на горизонтальную линию дает спектр, изображенный на нижней части рисунка. Диагональные группы обозначены фигурными скобками. Из фиг. 70 сразу видно, что полосы каждой такой группы лежат тем ближе друг к другу, чем меньше разность между колебательными квантами верхнего и нижнего состояний. С другой стороны, при большой разности значений ΔG верхнего и нижнего состояний, различные группы полос накладываются одна на другую и не образуют уже явно выраженных групп. Этот случай иллюстрируется полосами P_2 на фиг. 10.

Формулу для диагональной группы легко получить, подставляя $v' = v'' + \Delta v$ в общую форму (4.9) и считая Δv постоянной. Пренебрегая членами третьей степени, получим

$$v = v_{00} + \omega'_0 \Delta v - \omega'_0 x'_0 (\Delta v)^2 - (\omega''_0 - \omega'_0 + 2 \omega'_0 x'_0 \Delta v) v'' - (\omega'_0 x'_0 - \omega''_0 x''_0) v''^2. \quad (4.13)$$

В этой формуле квантовое число v'' принимает значения 0, 1, 2, ... для групп с $\Delta v \geq 0$ (диагональ таблицы Деландра и лежащие ниже диагонали параллельные ей пря-



Фиг. 71. Графическое изображение серии $\Delta v = -4$ полос N_2^+ (по Герцбергу [303]).

Абсциссы дают положения полос в спектре.

мые) и значения $|\Delta v|, |\Delta v| + 1, \dots$ для групп с $\Delta v < 0$ (прямые, параллельные диагонали и лежащие выше ее).

Из (4.13) можно видеть, что полосы в группе, как и полосы в поперечных и продольных сериях Деландра, следуют квадратичной формуле, за исключением того случая, когда $\omega'_0 x'_0$ равно $\omega''_0 x''_0$. До тех пор, пока линейный член не слишком мал, группы располагаются от начальной полосы (с самым низким v'') в сторону больших или меньших длин волн, в соответствии с тем, имеем ли мы $\omega''_0 >$ или $< (\omega'_0 - 2 \omega'_0 x'_0 \Delta v)$. В случае полос PN (фиг. 70 и 9) группы расположены со стороны больших длин волн, причем полосы лежат приблизительно на одном и том же расстоянии друг от друга, так как $\omega'_0 x'_0$ не особенно отличается от $\omega''_0 x''_0$. Поскольку в общем случае отдельные полосы имеют красное или фиолетовое оттенение в зависимости от того, имеем ли мы $\omega''_0 >$ или $< \omega'_0$ (см. стр. 130), группа обычно начинается с канта полосы и отдельные полосы оттенены в том направлении, в котором располагаются группы, как это имеет место в случае PN (фиг. 9).

Если в (4.13) член, содержащий v'' в первой степени, мал и имеет знак, обратный знаку квадратичного члена, в диагональной группе может иметь место поворот. Это всего лучше видно на графике, изображенном на фиг. 71, на котором, подобно диаграмме Фортрата для отдельной полосы, на оси ординат откладываются v'' , а на оси абсцисс — величины v для группы $\Delta v = -4$ полос N_2^+ . Если в (4.13) входят члены, имеющие степень не выше второй, то кривая представляет собой параболу. Проекция точек

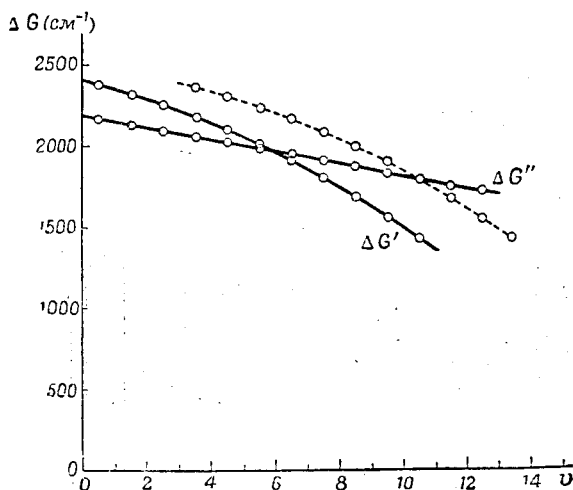
параболы, соответствующих различным значениям v'' , на ось абсцисс дают положение полос в группе. Можно видеть, что с увеличением v'' полосы сначала постепенно сближаются все теснее и теснее, а затем опять расходятся в противоположном направлении. Точку поворота можно назвать „кантом кантов“, так как она образует кант серии кантов полос.

Значение v'' , при котором лежит точка поворота, получается из (4.13), если положить $d\psi/dv'' = 0$. Мы находим:

$$v'' = \frac{\omega'_0 - 2\omega'_0 x'_0 \Delta v - \omega''_0}{2(\omega'_0 x'_0 - \omega''_0 x''_0)}, \quad (4.14)$$

где ближайшее к v'' целое число дает значение v'' , соответствующее точке поворота.

Если принимать во внимание более высокие степени v' и v'' , то аналитическое выражение для точки поворота станет гораздо сложнее. В этом случае графический прием определения точки поворота много проще (см. Герцберг [303]), более того, с помощью

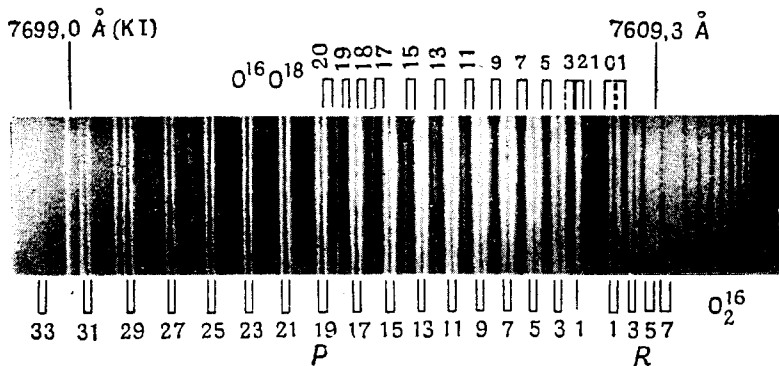


Фиг. 72. Кривые ΔG для N_2^+ в верхнем и нижнем состояниях фиолетовых полос.

Пунктирная кривая представляет собой кривую ΔG , смещенную на три единицы вправо.

этого приема еще яснее можно представить себе образование „канта кантов“. Точка поворота, очевидно, получается тогда, когда для двух соседних полос на диагонали или на параллельной ей прямой вертикальная разность в таблице Деландра равна горизонтальной разности. Поэтому, если мы изобразим на одной и той же диаграмме зависимость значений $\Delta G'$ и $\Delta G''$ от v (сплошные кривые на фиг. 72 для N_2^+), то пересечение этих двух кривых дает значение v , соответствующее точке поворота для группы $\Delta v = 0$ (в данном примере $v = 6$). Точки поворота других групп ($\Delta v = \text{const}$) получают, как это легко видеть, путем сдвига кривой $\Delta G'$ на величину $|\Delta v|$ влево или вправо, в соответствии с тем, положительно или отрицательно Δv , определяя затем точку пересечения смещенной кривой $\Delta G'$ с несмещенной кривой $\Delta G''$. На фиг. 72 пунктирная кривая представляет собой кривую $\Delta G'$, смещенную на три единицы. Ее пересечение с $\Delta G''$ дает точку поворота группы $\Delta v = -3$, которая лежит при $v'' = 10$. При таком способе изображения мы можем ясно видеть, как происходит сдвиг точки поворота в различных группах.

Так как интенсивность полос в группе всегда уменьшается с увеличением v'' (возможно, проходя до этого через максимум), вышеупомянутый „кант кантов“ можно наблюдать только в особых случаях, когда кривые ΔG двух соответствующих электронных состояний пересекаются при очень низких значениях v . Это имеет место в случае CN (Дженкинс [366]), N_2^+ (Герцберг [303]) и для некоторых других систем полос. Для CN сама точка поворота в действительности не наблюдалась. Однако наблюдались полосы, лежащие на обратной ветви параболы фиг. 71 за первой полосой рассматриваемой группы. Эти полосы обычно отгнены в направлении, противоположном направлению отгнения полос, лежащих в начале группы (см. раздел 3). Они называются хвостовыми полосами.



Фиг. 73. Изотопический эффект в полосе (A) атмосферного O_2 , λ 7596 Å.
 Линии обычного O_2 указаны внизу, а линии изотопной молекулы (полоса A')
 указаны наверху. Числа, стоящие около указательных линий, представляют собой
 значения K

Анализ колебательной структуры спектра. Когда диагональные группы в системе полос хорошо выражены, то колебательный анализ очень прост. Начиная с больших длин волн, расстояния между группами (т. е. между их первыми полосами) сперва постепенно увеличиваются до некоторой точки, в которой они внезапно изменяются, и затем, начиная с нового значения, медленно уменьшаются (см. фиг. 70). Это является результатом того, что первые полосы групп, соответствующих большему длине волн, имеют $v' = 0$, тогда как первые полосы групп, соответствующих меньшим длинам волн, имеют $v'' = 0$. Группа, для которой имеет место внезапное изменение расстояний, представляет собой главную группу с $\Delta v = 0$. Таким путем сразу получается правильное расположение полос в таблице Деландра, причем колебательные кванты верхнего и нижнего состояний можно определить описанным ранее способом.

Если группы плохо выражены, как, например, в вышеупомянутом спектре СО (см. стр. 114) и в спектре Р₂ (фиг. 10), то мы должны попытаться найти серии приблизительно равноотстоящих полос, расстояние между которыми медленно уменьшается или в сторону больших длин волн (v'' -серии) или в сторону меньших длин волн (v' -серии). Подлинность этих серий можно проверить, исходя из того факта, что расстояние между соответствующими членами двух v'' -серий (или двух v' -серий) должно быть точно постоянным¹⁾. Мы можем также воспользоваться обратным приемом, т. е. искать пары полос, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. Если удастся найти серию таких пар, то она должна представлять собой или две v'' - или две v' -серии. Найдя две такие серии, можно сравнительно легко пойти дальше, надо только изобразить одну из этих серий на полоске бумаги и передвигать ее относительно системы полос, нанесенной на другой полоске бумаги, до тех пор, пока не получится совпадения с другой серией. Таким путем можно получить всю таблицу Деландра и на основе ее все колебательные константы.

Может также случиться, особенно если ω' очень близко к ω'' , что будет наблюдаться только одна диагональная группа, а именно — главная ($\Delta v = 0$). В этом случае колебательные константы, естественно, определить нельзя, так как для этой цели должны наблюдаться, по крайней мере, две группы. С другой стороны, если наблюдается одна поперечная или продольная серия Деландра, то можно определить [колебательные постоянные, по крайней мере, одного из состояний.

Изотопический эффект. Формулы (4.8) и (4.9) являются, конечно, совершенно эквивалентными для представления системы полос. Однако, пользуясь (4.9), мы должны совершенно ясно представлять себе, что $\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \dots$ дает положение колебательных уровней по отношению к состоянию с $v = 0$, а не по отношению к минимуму потенциальной кривой. Но если мы хотим сравнить системы полос двух изотопных молекул, мы должны знать абсолютные положения колебательных уровней двух электронных состояний, т. е. знать расстояния этих уровней от минимума соответствующих потенциальных кривых. Поэтому в этом случае необходимо воспользоваться формулой (4.8) с ее полуцелыми колебательными квантами (т. е. с $v + \frac{1}{2}$ вместо v). Как мы увидим в дальнейшем, необходимость введения полуцелых колебательных квантов, как раз и возникла впервые при исследовании изотопического эффекта в электронных полосах спектра, причем была показана применимость квантовой механических формул для определения уровней энергии осциллятора и было доказано существование нулевой энергии (Мелликен [508] и Дженкинс и Лазло [372]).

Надо ожидать, что электронная энергия и потенциальная кривая для каждого электронного состояния двух изотопных молекул таких, как В¹⁰О и В¹¹О, должны быть практически одинаковы, так как число электронов и поле, в котором они двигаются, в обоих случаях совершенно одинаковы²⁾. Надо ожидать, что любой электронный изотопический сдвиг будет иметь тот же порядок величины, как и изотопический сдвиг для

¹⁾ Надо заметить, что расстояние между соответствующими полосами двух диагональных групп не является строго постоянным.

²⁾ В действительности здесь может идти речь только о практическом совпадении потенциальных кривых двух изотопных молекул, так как из опыта следует, что эти кривые заметно отличаются одна от другой. Этот эффект особенно отчетлив в случае молекул гидридов и дейтеридов [793], [794]). См. ниже (стр. 125). (Прим. ред.).

атомов, который, вообще говоря, очень мал (см. А. А., гл. V). Энергия ($\nu_{эл}$) чистого электронного перехода для данной системы полос двух изотопных молекул поэтому будет с очень хорошей степенью приближения одна и та же. Таким образом, согласно (3.126), пренебрегая членами высших степеней, мы будем иметь следующие формулы для системы полос двух молекул:

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{эл} + \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \\ &\quad - \left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \\ \nu^i &= \nu_{эл} + \rho \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \\ &\quad - \left[\rho \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (4.15) \end{aligned}$$

Эти два уравнения можно написать в следующем приближенном виде:

$$\nu = \nu_{эл} + \nu_{кол}; \quad \nu^i = \nu_{эл} + \rho \nu_{кол},$$

если ρ^2 в члене, содержащем $\left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$, заменить на ρ . Мы не сделаем при этом большой ошибки, так как этот член во всяком случае мал по сравнению с членом, линейным относительно $\left(\nu + \frac{1}{2} \right)$ и, кроме того, ρ обычно очень близко к единице. Мы можем поэтому видеть, что система полос более тяжелой изотопной молекулы сжата по сравнению с системой полос более легкой молекулы, причем это сжатие определяется приблизительно постоянным коэффициентом $\rho = \sqrt{\mu/\mu'}$, величина которого меньше единицы.

Иллюстрацией вышесказанного может служить фиг. 13, на которой приведена спектрограмма полос поглощения AgCl по Брайсу [125]. Полосы, принадлежащие более распространенному изотопу AgCl^{185} , можно свободно отличить от полос, принадлежащих менее распространенному изотопу AgCl^{187} . Кроме того, можно видеть, что изотопное смещение увеличивается более или менее линейно с увеличением расстояния от полосы 0—0. Справа от этой полосы более слабые полосы AgCl^{187} перекрываются более интенсивными полосами AgCl^{185} , и поэтому их нельзя ясно разглядеть на спектрограмме. Фиг. 13 показывает, что хотя, вообще говоря, коэффициент ρ примерно равен единице, изотопическое смещение может стать сравнимым с расстоянием между соседними полосами для полос с большими значениями $\nu_{кол}$. На фотографиях, полученных при большей дисперсии, каждая полоса AgCl расщепляется на две компоненты вследствие изотопии Ag . Для двух изотопов серебра Ag^{107} и Ag^{109} ρ гораздо ближе к единице, чем для изотопов Cl , что приводит к гораздо меньшему расщеплению.

Особенно важное значение имеет то обстоятельство, что изотопное смещение, определяющееся выражением (4.15), не равно нулю для 0—0 полосы системы, так как $\nu_{кол}$ не равно нулю для этой полосы вследствие того, что нулевые энергии в верхнем и нижнем состояниях имеют в общем случае различную величину и различны для двух изотопных молекул. Изотопическое смещение для 0—0 полосы исчезло бы только в том случае, если бы не существовало нулевой энергии (старая квантовая теория). Однако изотопическое смещение для 0—0 полосы в некоторых случаях действительно наблюдалось, хотя и не всегда исследовалось из-за своей сравнительно малой величины. Кроме того, наличие смещения для

нулевой полосы непосредственно следует из того факта, что наблюдаемые смещения других полос находятся в согласии с формулой (4.15), а не с соответствующей формулой старой квантовой теории. В последней формуле колебательные термы определяются выражениями $\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2$ и $\omega_0 \rho v - \omega_0 x_0 \rho^2 v^2$ вместо выражений (4.15).

Различие между старой и новой квантовой теорией иллюстрируется табл. 19, в которой даны наблюдаемые на опыте изотопические смещения

Таблица 19

Изотопические смещения (см^{-1}) в v' серии v'' при $v'' = 0$
 α -полос ВО

(По данным Дженкинса и Мак-Келлара [373])

Полоса	Наблюденное $V^{10}O - V^{11}O$	Вычисленное по квантовой меха- нике	Вычисленное по старой квантовой теории
0—0	— 8,6	— 9,08	0
1—0	+ 26,7	+ 26,29	+ 35,69
2—0	+ 60,8	+ 60,36	+ 70,09
3—0	+ 93,6	+ 93,14	+ 103,20
4—0	+ 125,2	+ 124,63	+ 135,01

в v' -серии при $v'' = 0$ для α -полос ВО, соответствующие двум изотопам V^{10} и V^{11} . Здесь непосредственно наблюдалось смещение 0—0 полосы. В третьем и четвертом столбце приведены значения, вычисленные двумя способами: с помощью полуцелых и целых колебательных квантов. Наблюденные на опыте значения находятся в согласии с теоретическими значениями, полученными на основе допущения полуцелых колебательных квантов¹⁾. То же самое было найдено во всех исследованных до сих пор случаях. Таким образом существование нулевого колебания можно считать доказанным.

Исследование изотопического эффекта имеет иногда большое значение для анализа колебательной структуры системы полос. Допустим, что мы имеем серию полос поглощения, интенсивность которой сперва увеличивается с уменьшением длины волны. Тогда, если серия не начинается с очень интенсивной полосы, в общем случае нельзя сразу сказать, является ли первая наблюдаемая полоса нулевой полосой системы. Таким образом, мы можем сперва произвести только относительную нумерацию отдельных полос. Однако в том случае, когда наблюдается изотопический эффект, можно легко определить и абсолютную нумерацию, так как изотопическое смещение должно почти (хотя и не полностью) исчезать для нулевой полосы, а смещения остальных полос, естественно, должны также находиться в согласии с вычисленными значениями. Таким путем, например, была определена колебательная нумерация для полос поглощения JCl [255], [552] и Br₂ [133].

Когда неясно, какая молекула является „носителем“ системы полос, наблюдение изотопического эффекта может способствовать выяснению природы этого носителя. В то время как в опытах с поглощением в чистых газах обычно не может возникнуть сомнение относительно природы носителя данной системы полос поглощения, в испускании — в электрических разрядах, пламени и т. п. — часто появляются системы полос, принадлежащие таким молекулам, которые не являются химически устойчивыми, а образуются в разряде или пламени. Кроме того, примеси в разрядах или пламени могут стать гораздо более заметными, чем это, повидимому,

¹⁾ Очень малая, почти постоянная разность между наблюдаемыми и вычисленными значениями объясняется электронным изотопическим эффектом.

допускается их концентрацией. Так как величина изотопического эффекта зависит от массы двух данных атомов, то этим обстоятельством можно воспользоваться при выборе между различными возможными носителями системы полос. Например, вышеупомянутые полосы ВО были сперва приняты за полосы ВN, так как они появлялись при возбуждении пара BCl_3 активным азотом. Однако Мэлликен [508] показал, что величина изотопического смещения не соответствует этому предположению. Оказалось, что носителем системы полос является ВО, причем наличие кислорода объясняется незначительной примесью. Подобным же образом было, например, определено показано, что две системы полос, появляющиеся в зеленом и фиолетовом спектре обыкновенной угольной дуги (см. фиг. 7), относятся к молекулам C_2 и CN соответственно; раньше же в течение долгого времени этот вопрос оставался неясным.

Исследование изотопического эффекта в электронных полосатых спектрах привело к открытию некоторых новых изотопов с очень малой распространенностью. Применяя очень толстые поглощающие слои или, при испускании, очень большие экспозиции, можно наблюдать полосы изотопов, очень слабые по сравнению с главными полосами.

Первым редким изотопом, открытым с помощью полосатых спектров, был изотоп кислорода с массой 18. Уже в 1927 г. Дикке и Бэбкок [186] нашли чрезвычайно слабую полосу A' вблизи самой интенсивной полосы A атмосферного кислорода O_2 , 7596 Å (0—0 полоса), которая наблюдается в спектре солнца. Обе полосы имеют совершенно одинаковую структуру. На фиг. 73 приведена спектрограмма этой области солнечного спектра. Несмотря на одинаковую структуру, полоса A' не укладывается в таблицу Деландра главных полос атмосферного кислорода, будучи расположена гораздо ближе к полосе A , чем полоса 1—1, которая должна была бы оказаться ближайшей полосой системы. Происхождение этой полосы оставалось загадкой, пока Джнок и Джонстон [253] не показали, что ее можно объяснить количественно, приписав ее молекуле $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$, полосы поглощения которой можно вычислить согласно (4.15) из полос поглощения обычных молекул O_2^{16} . Из относительных интенсивностей двух полос было найдено, что относительная распространенность двух изотопных атомов кислорода равна 1:630 (Чайлдс и Мекке [154]). Вскоре после открытия O^{18} , Бэбкок [74] нашел еще полосу A'' , в пять раз менее интенсивную, чем A' , которая также сопровождает главную атмосферную полосу A . Джонок и Джонстоном эта полоса была идентифицирована как полоса $\text{O}^{16}\text{O}^{17}$, чем было доказано существование изотопа O^{17} .

Позднее, кроме полосы 0—0, удалось также наблюдать полосы 1—0 и 2—0 молекулы $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$. Далее было установлено, что для молекулы $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ каждая вторая линия не исчезает, как для $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$. Это различие находится в согласии с теорией (см. стр. 104). Хотя большая часть четных линий полосы A' перекрывается интенсивными (нечетными) линиями полосы A , тем не менее некоторые из них можно видеть на фиг. 73.

Далее, Нодэ [527] нашел в системе полос поглощения NO слабые полосы, которые надо приписать изотопным молекулам NO^{17} и NO^{18} . Наконец, существование этих изотопов было также продемонстрировано с помощью масс-спектрографа. Таким путем была найдена относительная распространенность O^{18} : $\text{O}^{16} = 1:503$ (Смайс [640])¹.

¹ Из сравнения интенсивностей теллурических линий в спектре Солнца, принадлежащих полосам B и B' (1—0) молекул O_2^{16} и O_2^{18} , Еропкии и Кондратьев для отношения O^{18} : O^{16} получили 1:595 [780]. (Прим. ред.)

Вследствие существования изотопов O^{17} и O^{18} химическая шкала атомных весов (за основу которой берется атомный вес смеси изотопов кислорода, равный 16) не совсем точно согласуется с масс-спектрографической шкалой Астона, в основе которой лежит атомный вес $O^{16} = 16$. Из относительной распространенности изотопов была получена следующая переходная формула:

$$A_A = A_{\text{хим}} 1,000273.$$

После открытия изотопов кислорода были найдены также путем исследования полосатых спектров редкие изотопы углерода C^{13} (Кинг и Бердж [400]) и азота N^{15} (Нодэ [517]; см. также более поздние работы [306], [374], [379], [424] и [720a])¹⁾.

Так же, как в случае вращательно-колебательных спектров, при достаточной точности экспериментальных данных, отношение масс двух изотопных атомов можно определить с большой точностью, пользуясь величиной изотопического смещения в электронных полосатых спектрах (см. например, Бердж [105] и Дженкинс и Мак-Келлар [373]).

Так как стало возможно получить в концентрированной форме редкий изотоп водорода с массой 2, то это позволило, в свою очередь, исследовать многие двухатомные молекулы, содержащие тяжелый водород. Подобными исследованиями занимались главным образом Гультен и его сотрудники. Было произведено сравнение спектров этих молекул (дейтеридов) со спектрами молекул, содержащих обыкновенный водород. Согласие между наблюдениями и теоретической формулой (4.15) получилось, вообще говоря, превосходное.

В некоторых случаях, однако, имеются небольшие, но вполне определенные отклонения (см., например, Уотсон [629]), частично обусловленные некоторым видоизменением соответствующей потенциальной кривой при переходе от „легкой“ молекулы к „тяжелой“. Этот вопрос был рассмотрен теоретически Кронингом [423], Дикке [184] и Ван-Флеком [682]. В случае водорода разность масс так велика, а сама масса так мала, что различие в степени участия движения ядер в электронном движении должно давать некоторый эффект, как в атомных спектрах. Кроме того, имеются также другие вторичные влияния, обусловленные более тонким взаимодействием различных движений в молекуле (см. вышеприведенные ссылки). Таблицы, иллюстрирующие исследованный до 1936 г. с помощью полосатых спектров изотопический эффект для различных молекул, даны Шпонер [36].

3. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛОС

Общие замечания. В предыдущем разделе мы не учитывали влияния вращательной энергии на испускаемые и поглощаемые частоты и рассматривали только изменение этих частот под влиянием колебательной энергии. Теперь мы рассмотрим возможные изменения вращательного состояния для данного колебательного перехода. В выражении

$$\nu = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{кол}} + \nu_{\text{вр}}$$

величина $\nu_0 = \nu_{\text{эл}} + \nu_{\text{кол}}$ постоянна для данного колебательного перехода, а $\nu_{\text{вр}}$ — переменна в соответствии с различными значениями вращательного квантового числа в верхнем и нижнем состояниях. Все возможные переходы при постоянном значении ν_0 образуют вместе, как мы теперь убедились, одну полосу. Так же как в случае вращательно-колебательных спектров, для такой полосы имеем:

$$\nu = \nu_0 + F'(J') - F''(J''), \quad (4.16)$$

где $F'(J')$ и $F''(J'')$ — вращательные термы верхнего и нижнего состояний

¹⁾ Отметим, что в спектре SnO в числе прочих изотопов Sn были обнаружены изотопы 122 и 124, но не были обнаружены изотопы 117 и 119, которые, согласно масс-спектрографическим измерениям, являются более распространенными, чем изотопы 122 и 124 [848]. Этот факт вызывает сомнения в точности масс-спектрографических данных, касающихся распространенности изотопов Sn . (Прим. ред.)

соответственно. Отличие рассматриваемого здесь спектра от инфракрасного и комбинационного спектров заключается в том, что теперь F' и F'' относятся к различным электронным состояниям и их величины могут поэтому сильно отличаться одна от другой.

В самом общем случае, который мы рассматривали раньше (симметричный волчок с учетом взаимодействия колебания и вращения), имеем [см. (3.101) и (3.87)]:

$$F(J) = B_v J(J+1) + (A - B_v) \Delta^2 - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (4.17)$$

Здесь член, содержащий Δ^2 , постоянен для данного колебательного уровня данного электронного состояния.

Вследствие этого этим членом можно совершенно пренебречь при вычислении возможных вращательных переходов, если только соответствующим образом сделан выбор v_0 в (4.16). Поэтому, чтобы не вводить в этой главе другого специального символа, мы будем понимать под $F(J)$ вращательную энергию, измеренную относительно вращательного уровня, имеющего $J=0$, т. е.

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (4.18)$$

Тогда, согласно (4.16), имеем:

$$\begin{aligned} v = v_0 + B'_v J'(J'+1) - D'_v J'^2 (J'+1)^2 + \dots - \\ - [B''_v J''(J''+1) - D''_v J''^2 (J''+1)^2 \dots]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Ветви полосы. Мы должны применять здесь те же правила отбора, что и существующие для симметричного волчка (см. стр. 88), с той разницей, что теперь верхнее и нижнее состояния могут иметь различные электронные моменты количества движения Δ . Таким образом, в самом общем случае, когда, по крайней мере, одно из двух состояний имеет $\Delta \neq 0$,

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1. \quad (4.20)$$

Если, однако, $\Delta = 0$ в обоих электронных состояниях ($^1\Sigma - ^1\Sigma$ переход; см. гл. V) переход с $\Delta J = 0$ запрещен, и возникают только переходы с $\Delta J = \pm 1$, как для большей части инфракрасных полос. Таким образом, мы должны ожидать появления трех или двух серий линий (ветвей) соответственно, волновые числа которых выражаются следующими формулами (такими же, как для вращательно-колебательных спектров):

$$\text{ветвь } R: v = v_0 + F'(J+1) - F''(J) = R(J), \quad (4.21)$$

$$\text{ветвь } Q: v = v_0 + F'(J) - F''(J) = Q(J), \quad (4.22)$$

$$\text{ветвь } P: v = v_0 + F'(J-1) - F''(J) = P(J). \quad (4.23)$$

Здесь J — вращательные квантовые числа в нижнем состоянии (равные J'').

Если мы подставим (4.18) в (4.21), (4.22) и (4.23), пренебрегая небольшим поправочным членом с D и, для краткости, опуская индекс v , то получим следующие выражения (точно так же, как и в случае вращательно-колебательных спектров; см. гл. III):

$$v = v_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 = R(J), \quad (4.24)$$

$$v = v_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 = Q(J), \quad (4.25)$$

$$v = v_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 = P(J). \quad (4.26)$$

Как и прежде, ветви P и R можно представить одной формулой

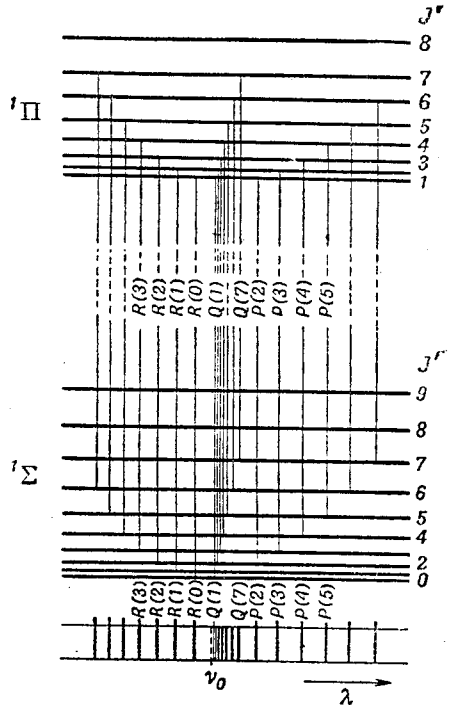
$$\nu = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (4.27)$$

где $m = -J$ для ветви P и $m = J + 1$ для ветви R . Таким образом, если ветвь Q отсутствует (${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ переход), то имеется простая серия линий, причем расстояние между соседними линиями этой серии меняется закономерно. Мы имеем здесь точное соответствие с наблюдаемой на опыте простейшей тонкой структурой полос (см. гл. II). Формула (4.27) имеет точно такой же вид, как и эмпирическое уравнение (2.8). Единственное существенное отличие от инфракрасных спектров заключается в том, что теперь B' и B'' могут иметь различную величину и что вследствие этого квадратичный член в (4.24), (4.25), (4.26) и (4.27) может быть много больше (т. е. расстояние между соседними линиями может меняться гораздо быстрее); все это находится в согласии с экспериментом.

Из фиг. 52, которая остается справедливой и для настоящего случая (отсутствие ветви Q), непосредственно следует, что в ветви R наименьшим значением будет $J=0$, а в ветви P — значение $J=1$. Вследствие этого, согласно (4.24) и (4.26), при $\nu = \nu_0$ линия отсутствует. В согласии с экспериментом (см. фиг. 18 и 19) в серии линий имеется промежуток (4.27), так называемый нулевой промежуток, аналогично тому, что мы имеем в инфракрасном спектре.

На диаграмме уровней энергии (фиг. 74) приведен тот случай, когда имеются все три ветви (P , Q и R). Здесь предполагается, что $\Delta = 1$ в верхнем состоянии и $\Delta = 0$ в нижнем состоянии (${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ переход; см. гл. V). Поэтому самый низкий уровень верхнего состояния имеет $J=1$ (см. стр. 89). На диаграмме указаны различные переходы с $\Delta J = 1, 0$ и -1 . Мы видим, что первыми линиями в ветвях R , Q и P являются теперь те, которые имеют $J=0, 1$ и 2 соответственно. В результате этого в серии (4.27), образуемой ветвями R и P , отсутствуют теперь две линии при $\nu = \nu_0$ и $\nu = \nu_0 - 2B''$. Это показано на схематической спектрограмме в нижней части фиг. 74. Однако теперь ветвь Q начинается вблизи ν_0 . Первая линия ветви Q ($J=1$) лежит при $\nu = \nu_0 + 2(B' - B'')$. Добавление ветви Q , которая перекрывает простую серию, образуемую ветвями P и R , придает полосе несколько более сложный вид, чем в рассмотренном ранее случае (ср. нижнюю часть фиг. 74, а также спектрограмму фиг. 20).

Образование канта; отщепление полос. Графическое изображение простейшего типа полосы с простыми ветвями P и R с помощью



Фиг. 74. Диаграмма уровней энергии для полосы с ветвями P , Q и R .

Для ясности линии ветвей P и R , образующие одну серию, имеют на спектрограмме внизу большую длину, чем линии ветви Q . Расстояние между соседними линиями в ветви Q несколько больше, чем в действительности, так как иначе эти линии слились бы вместе. Линии ветвей P и R часто сходятся гораздо быстрее, чем это показано на диаграмме.

диаграммы Фортрата уже было дано на фиг. 24. В большинстве случаев, благодаря наличию квадратичного члена в (4.27), одна из двух ветвей „поворачивает обратно“ (пунктирная часть параболы на фиг. 24), т. е. образует кант полосы. Это и придает такой характерный вид большей части полос в видимой и ультрафиолетовой областях. Мы можем теперь рассмотреть несколько подробнее те условия, при которых образуются такие канты полос (соответствующие вершине параболы Фортрата), и можем вычислить их расстояние от нулевой линии (начала полос).

В ветви R кант образуется в том случае, когда в (4.24) коэффициент $(B' - B'')$ при J^2 отрицателен, так как линейный и квадратичный члены имеют тогда противоположные знаки в (4.24) и один и тот же знак в (4.26). Таким образом, в этом случае кант лежит с коротковолновой стороны нулевой линии и полоса имеет красное оттенение (в сторону больших длин волн). Это имеет место, когда $B' < B''$, т. е. когда расстояние между ядрами в верхнем состоянии больше, чем в нижнем [см. (3.82)]. Наоборот, когда $B' > B''$, т. е. когда расстояние между ядрами в верхнем состоянии меньше, чем в нижнем, коэффициент $B' - B''$ положителен, и кант полосы лежит поэтому в ветви P ; полоса оттенена в сторону коротких длин волн (фиолетовое оттенение полосы), как это имеет место в нашем примере на фиг. 24.

Значение m , соответствующее вершине параболы Фортрата, т. е. канту полосы (см. фиг. 24), получается с помощью подстановки в (4.27) $dv/dm = 0$. Это дает

$$m_{\text{кант}} = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')} \quad (4.28)$$

Если подставить это выражение в (4.27), то мы получим расстояние между нулевой линией и вершиной параболы:

$$\nu_{\text{кант}} - \nu_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (4.29)$$

Естественно, что для $m_{\text{кант}}$ не всегда получается целое значение. Тогда действительный кант лежит при ближайшем целом значении m , т. е. при ближайшей $\nu(m)$ в (4.27). Однако для большей части практических целей можно считать, что (4.28) и (4.29) относятся к канту полосы¹⁾. Из (4.28) и (4.29) можно теперь видеть, что кант лежит на таком расстоянии от нулевой линии, которое тем больше, чем меньше $B' - B''$. Если B' приблизительно равно B'' , то кант может лежать на таком большом расстоянии от начала полос, что его совсем нельзя наблюдать, так как при соответствующем значении m интенсивность линий может уменьшиться до нуля (см. раздел 4). Это почти всегда имеет место для инфракрасных вращательно-колебательных полос (см. гл. III). Однако такие случаи наблюдаются также и в электронных полосатых спектрах, например, в спектрах C_2 и CN .

Если кроме ветвей P и R присутствует также и ветвь Q , то эту последнюю также можно представить в виде параболы, согласно (4.25). Ее вершина расположена с той же стороны, что и вершина параболы ветвей P и R [одинаковый квадратичный член в (4.24), (4.25) и (4.26)]. Это согласуется с эмпирическими результатами, обсуждавшимися в гл. II (см. фиг. 25, где вместо J стоит m). Линии ветвей P и R лежат на одной и той же параболе, а ветвь Q образует самостоятельную параболу. Поэтому серия

¹⁾ Мы видим, что, согласно (4.29), знак $\nu_{\text{кант}} - \nu_0$ соответствует тому, что было сказано выше, а именно: полоса имеет красное оттенение, если $B' < B''$, и фиолетовое, если $B' > B''$.

линий ветви Q пересекает несколько раз серии линий ветвей P и R , тогда как последние две ветви всегда идут параллельно (см. стр. 40). Если B' и B'' не очень отличаются между собой, как, например, в случае полосы $A1H$ на фиг. 20 и 25 ($B' = 6,024$ и $B'' = 6,296$ см^{-1}), то парабола ветви Q пересекает ось абсцисс почти под прямым углом вследствие малой величины линейного члена в (4.25). Это значит, что кант образуется в начале ветви Q , как это ясно видно на спектрограмме фиг. 20. Таким образом, полосы с ветвью Q очень часто имеют два канта или в ветвях P и Q ($B' > B''$, фиолетовое оттенение) или в ветвях R и Q ($B' < B''$, красное оттенение). Последний случай имеет место для полосы $A1H$, так же как и для рассмотренных нами ранее полос PN , причем для некоторых из этих полос второй кант (кант Q) можно ясно видеть на фиг. 9, тогда как для других полос этот кант закрыт кантом R .

Если B' приблизительно равно B'' , то, согласно (4.25), все линии ветви Q окажутся приблизительно в одном и том же месте (ν_0). Мы будем иметь тогда интенсивную ветвь Q , представляющую собой, собственно говоря, нечто вроде линии, с каждой стороны которой лежат ветви P и R , причем расстояния между соседними линиями этих ветвей приблизительно равны между собой, как в инфракрасном спектре симметричного волчка. Примером может служить полоса BH 4330 $\text{\AA}$ (см. [451]).

Если B' сильно отличается от B'' , то кант ветви Q не будет явно выражен, так как вершина соответствующей параболы лежит в этом случае значительно ниже оси ν .

Для различных полос одной и той же системы, т. е. для различных $\nu' - \nu''$ комбинаций, пары значений B' и B'' несколько отличаются между собой, так как, согласно (3.83), B_ν зависит от ν . Поэтому расстояние нулевой линии (начала) от канта полосы изменяется от полосы к полосе. Это объясняется тем фактом, что в таблице Деландра разности между соответствующими полосами в двух вертикальных или двух горизонтальных рядах иногда не вполне точно совпадают между собой; как мы уже видели, постоянство этих разностей выводится строго только для нулевой вращательной энергии, т. е. для нулевых линий полос ($J=0$)¹). Оно не может поэтому строго выполняться для кантов, так как для последних и расстояния от нулевой линии, и значения J являются переменными. Однако до тех пор, пока расстояние $\nu_{\text{кант}} - \nu_0$ мало само по себе, т. е. пока B' и B'' не очень близко совпадают, эта поправка не имеет большого значения. Для рассмотренных ранее полос PN значения $\nu_{\text{кант}} - \nu_0$ лежат между 5,7 и 12,7 см^{-1} .

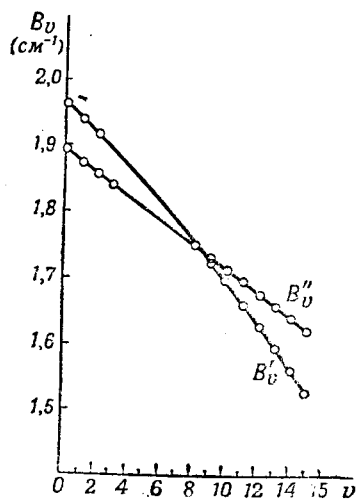
В согласии с вышесказанным, кант ветви Q лежит очень близко к ν_0 . Таким образом, в системе полос, содержащих ветви Q , канты которых можно измерить, для определения колебательных постоянных надо пользоваться не кантами P или R , а кантами Q . Еще более точные значения колебательных констант можно получить из самих нулевых линий (см. стр. 139).

Когда разность между B'_e и B''_e не слишком мала, как это обычно и имеет место, разность $B'_e - B''_e$ имеет один и тот же знак для всех полос (благодаря малой величине вращательной постоянной α). Поэтому все полосы системы полос обычно оттенены в одном и том же направлении.

Однако, если B'_e и B''_e отличаются одна от другой на незначительную величину, то в одной и той же системе полос могут иметься полосы, для которых $B' - B''$ положительна, так же как и полосы, для которых эта разность отрицательна, т. е. могут иметься полосы как с фиолетовым, так и с красным оттенением. Такой случай впервые наблюдался

¹) Постоянство разностей справедливо также, как это легко видеть, для любого другого вращательного состояния.

для фиолетовых полос CN (см. Дженкинс [366]). Кривые B_v для верхнего и нижнего состояний этих полос изображены на фиг. 75. Из этих кривых можно видеть, что полосы в главной диагональной группе ($v' = v''$) оттенены в фиолетовую сторону, если $v < 9$, так как тогда $B' < B''$. С другой стороны, для больших значений v $B' > B''$, т. е. полосы имеют красное оттенение. Таким образом, в главной группе имеет место „обращение оттенения“. Для полос других групп направление оттенения находится путем смещения кривой B_v на величину Δv влево или вправо в зависимости от того, положительно [или отрицательно] значение $\Delta v = v' - v''$. Точка пересечения этой кривой с (несмещенной) кривой B_v является той точкой, в которой имеет место „обращение оттенения“ в данной группе. Самые интенсивные полосы этой системы (с малым v) оттенены, таким образом, в фиолетовую сторону (см. спектрограмму на фиг. 7), тогда как менее интенсивные



Фиг. 75. Кривые B_v для верхнего и нижнего состояний фиолетовых полос CN (по данным Дженкинса [366] и Дженкинса, Рутса и Мэлликена [377]).

полосы с большим v оттенены в красную сторону. Эти последние чаще всего лежат в той части группы, которая соответствует большому длине волн, т. е. на возвращающейся ветви параболы, которая представляет собой полосы данной группы (см. стр. 119). Некоторые из этих полос можно видеть на фиг. 7 (пунктирные реперные линии). Как уже упоминалось, эти полосы называются „хвостовыми полосами“, так как до того как их удалось объяснить с точки зрения теории, считалось, что они образуют конец предшествующей группы полос. В некоторых случаях полосы вблизи точки поворота оттенения ($B' \approx B''$) совсем не имеют канта и имеют такой же вид, как вращательно-колебательные полосы (см., например, Дженкинс [366] и Костер и Бронс [168], [169]).

Значения B различных электронных состояний молекулы изменяются более или менее параллельно значениям ω . Состояние с большим значением B имеет, вообще говоря, большее ω , и наоборот (см. также гл. VIII). Другими словами, чем меньше расстояние ядер в некотором электронном состоянии, тем больше входящая в него силовая постоянная. Кроме того, согласно (3.84), α_e/B_e пропорционально $\omega_e x_e / \omega_e$. Поэтому обычно, когда кривые ΔG двух электронных состояний пересекаются, соответствующие кривые B_v также пересекаются при тех же значениях v . Точно так же, когда в группах полос наблюдается обращение (образование канта кантов), обычно наблюдается также и обращение оттенения (например, для CN [366] и N_2^+ [303], [168], [169]).

До сих пор мы в этом разделе пренебрегали вращательной постоянной D , которая, конечно, представляет собой обычно лишь очень малый поправочный член. Однако введение этой поправки необходимо для точных измерений, особенно при больших значениях J . Тогда для ветвей P и R из (4.4), (4.18), (4.22) и (4.23) получаем [ср. (3.97)]:

$$v = v_0 + (B' + B'')m + (B' - B'' - D' + D'')m^2 - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4 \quad (4.30)$$

и для ветви Q :

$$v = v_0 + (B' - B'')J(J+1) - (D' - D'')J^2(J+1)^2. \quad (4.31)$$

Следует заметить, что теперь, в противоположность случаю вращательно-колебательных спектров, D' может очень сильно отличаться от D'' , и поэтому член четвертой степени может играть существенную роль.

Хотя, вообще говоря, члены третьей и четвертой степеней не влияют на вышеприведенные рассуждения относительно вида полос, в особых случаях эти члены могут внести изменения в оттенение данной полосы, особенно если полоса наблюдается до очень больших значений J ; например, благодаря наличию таких членов высших степеней не только ветвь P может образовать кант со стороны больших длин волн, но и ветвь R может также образовать кант со стороны коротких длин волн, или даже могут появиться два канта в одной и той же ветви. В принципе это непосредственно следует из того факта, что уравнения четвертой степени, такие как (4.30) и (4.31), могут иметь, в общем случае, два максимума и один минимум или два минимума и один максимум. Более подробное исследование показывает, что в полосе могут появиться два канта, когда B' и B'' имеют почти одинаковую величину, но все же достаточно отличны один от другого для того, чтобы имелся „нормальный“ кант, и когда, кроме того, разность $D' - D''$ велика и имеет такой же знак, что и $B' - B''$. Такие случаи наблюдались, например, для BeH (Уотсон [690]) и для галондных соединений индия и галлия (Верли и Мишер [701], [495]).

Комбинационные соотношения; определение вращательных постоянных. С принципиальной точки зрения вращательные постоянные B' и B'' для электронных полос можно определить путем сравнения эмпирической формулы (2.8) с формулой (4.27). На практике для определения вращательных констант пользуются другим приемом, основанным на применении комбинационных соотношений или комбинационных разностей. Как мы увидим, с помощью этих последних мы сможем из наблюдаемой полосы получить отдельно верхнее и нижнее вращательные состояния и затем определить отдельно вращательные постоянные.

Прежде всего, мы рассмотрим тот случай, когда полоса имеет одну ветвь R и одну ветвь R , и будем считать, что нам даны как волновые числа линий, так и их правильная нумерация (положение нулевого промежутка). Позднее мы рассмотрим, как можно получить правильную нумерацию в тех случаях, когда она не является очевидной. Как пример, мы приводим в табл. 20 волновые числа линий нулевой полосы зеленых полос BeO , причем в этой таблице мы пользуемся J -нумерацией, а не m -нумерацией.

 Тонкая структура зеленых полос BeO

Таблица 20

Волновые числа линий нулевой полосы и комбинационные разности для полос 0—0, 0—1 и 2—1 по Розенталю и Дженкинсу [602]

J	Нулевая полоса 0—0						Полоса 0—1		Полоса 2—1	
	Волновые числа наблюдаемых линий		$\Delta_2 F''(J) = \Delta_2 F'(J) - R(J-1) - P(J+1)$		$\Delta_2 F''(J) = \Delta_2 F'(J) - R(J) - P(J)$		$\Delta_2 F''(J) = \Delta_2 F'(J) - R(J-1) - P(J)$		$\Delta_2 F''(J) = \Delta_2 F'(J) - R(J) - P(J)$	
	$R(J)$	$P(J)$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$	$J + \frac{1}{2}$
0	21 199,81									
1	202,88	21 193,25	9,84	9,63	6,580	6,420		9,44		
2	205,74	189,97	16,47	15,77	6,588	6,308	16,18	15,68		
3	208,52	186,41	23,08	22,11	6,594	6,317	22,71	21,93		
4	211,12	182,66	29,64	28,46	6,587	6,324	29,16	28,22	29,02	
5	213,53	178,88	36,30	34,70	6,600	6,309	35,63	34,48		33,80
6	215,53	174,82	42,93	40,76	6,605	6,271	42,19	40,68	42,16	
7	217,71	170,65	49,23	47,06	6,564	6,275	48,59	46,94	48,65	46,09
8	219,65	166,35	55,78	53,30	6,562	6,271	55,04	53,15	55,09	52,19
9	221,43	161,93	62,37	59,50	6,565	6,263	61,49	59,48	61,57	53,39
10	223,12	157,28	68,86	65,84	6,558	6,271	67,95	65,78	68,12	
11	224,62	152,57	75,42	72,05	6,558	6,265	74,59	71,98		
12	225,92	147,70	81,93	78,22	6,554	6,258	81,10	78,41		76,72
13	227,23	142,69	88,39	84,54	6,547	6,262	87,48	84,70	87,46	82,71
14	228,40	137,53	95,01	90,87	6,552	6,267	93,98	90,82	93,77	88,89
15	229,34	132,22	101,65	97,12	6,558	6,266	100,42	97,07	100,23	95,00
16	230,08	126,75	108,33	103,33	6,566	6,262	106,86	103,29	106,70	101,28
17	230,67	121,01	114,69	109,66	6,554	6,266	113,31	109,53	113,34	
18	230,94	115,39	121,27	115,55	6,555	6,246	119,73	115,75		
19		109,40								

Ветви R и P нулевой полосы были измерены до $J=59$ и до $J=61$, соответственно. В случае полосы 2—1 некоторые значения $\Delta_2 F''$ нельзя получить, так как соответствующие линии перекрываются другими линиями.

Из фиг. 52 непосредственно следует, что разность между волновыми числами двух линий с одним и тем же верхним состоянием, равна расстоянию $\Delta_2 F''(J)$ одного из вращательных уровней нижнего состояния от другого вращательного уровня, не соседнего, а лежащего через один уровень от первого; например, разность между линиями $P(5)$ и $R(3)$ (верхнее состояние в обоих случаях соответствует $J=4$) равна расстоянию

тельными уровнями $J=3$ и $J=5$ нижнего состояния.

$$-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J). \quad (4.32)$$

Видным образом из фиг. 52 можно видеть, что разность между числами двух линий, имеющих общее нижнее состояние, равна разности одного из вращательных уровней верхнего состояния, лежащего через один от него:

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J). \quad (4.33)$$

Из соотношений (4.32) и (4.33) можно получить подстановкой (4.21) и (4.23).

Заметить, что формулы (4.32) и (4.33) совершенно не зависят от J (4.18) для вращательных уровней и останутся справедливыми при наличии некоторых неправильностей, так называемых (см. гл. V, раздел 4). В качестве примера в четвертом столбце табл. 20 приведены значения $\Delta_2 F''(J)$ и $\Delta_2 F'(J)$, полученных из комбинационных соотношений на опыте.

Разности $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ и $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ имеют две серии вращательных термов одну от другой, так (4.32), первая серия зависит только от нижнего состояния, вторая, согласно (4.33), зависит только от верхнего состояния. Соответствующие значения $\Delta_2 F(J)$, мы можем получить по разности вращательных термов и в нижнем, и в верхнем состояниях. Однако в процедуре, вообще говоря, нет необходимости, так как вращательные B (и возможно D), определяющие положение уровней, можно получить из самих комбинационных разностей. Мы подставим выражение (4.18) для $F(J)$ и пренебрежем членом D , то получим:

$$+1) - F(J-1) = B_v(J+1)(J+2) - B_v(J-1)(J) = 4B_v \left(J + \frac{1}{2} \right). \quad (4.34)$$

Из небольших поправочных членов, содержащих D , см. ниже.) Таким образом, комбинационные разности $\Delta_2 F(J)$ образуют в первом приближении линейную функцию вращательного квантового числа J , проходящую через нуль при $J = -\frac{1}{2}$. В виде иллюстрации фиг. 76 изображены графические значения $\Delta_2 F''(J)$ и $\Delta_2 F'(J)$, табл. 20. Получаются, в достаточно хорошем приближении, прямые, из наклона которых, согласно (4.34), мы можем найти $4B$ соответственно.

Из графического определения $4B$ мы можем также вычислить B из (4.34), определяя среднее значение $\Delta_2 F(J) / (J + \frac{1}{2})$. Эти значения даны в шестом и седьмом столбцах табл. 20, и их постоянство подтверждает формулу (4.34). Из приведенных в таблице числовых значений получаем: $B'_0 = 1,569 \text{ см}^{-1}$ и $B''_0 = 1,642 \text{ см}^{-1}$.

Получены две (или более) полосы с одним и тем же ν' , то комбинационные разности $\Delta_2 F''(J)$ для верхнего состояния двух полос должны отличаться друг от друга в пределах точности измерений. Это иллюстрируется диаграммой уровней энергии на фиг. 77. Комбинационные разности $\Delta_2 F''(J)$ и $\Delta_2 F'(J)$, составленные для полосы $0-1$ BeO , даны в девятом столбце табл. 20. (Из соображений экономии

$\Delta_2 F''(J)$

(см. табл. 20)

12

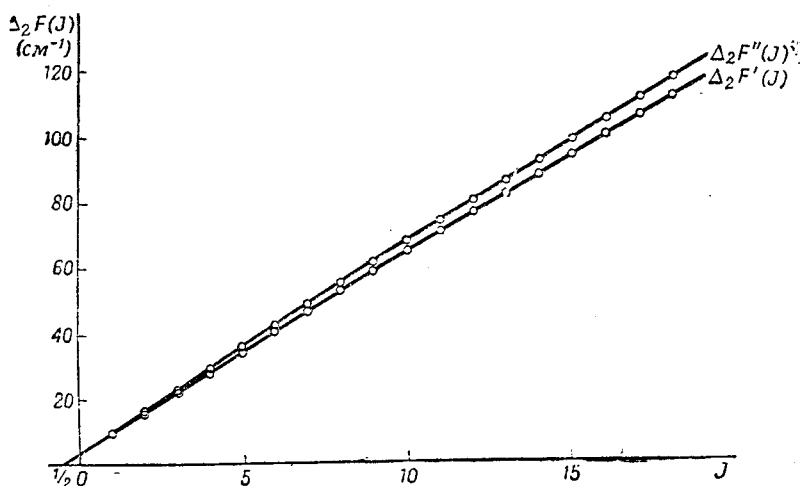
и

Фиг.

места мы
линий
благодаря
чения $\Delta_2 F''(J)$
очень бл
чения J'
личны.

Под
дело и д
колебате
 $\Delta_2 F''(J)$ д
значений
и одинн
даться з
2—1. М
этой п
 $\Delta_2 F''$ дл
для эти
Сог
комбин
одинако
верхним
ляется
критери
Такое
должно
соответ
систем
тронно
зовано

2) Точность значений

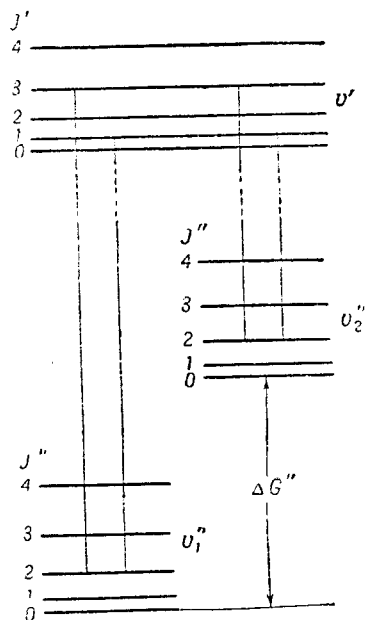


Фиг. 76. Кривые $\Delta_2 F(J)$ для верхнего и нижнего состояний нулевой полосы зеленой системы BeO.

места мы не приводим волновых чисел линий полосы.) Можно видеть, что благодаря тому, что ν' одно и то же, значения $\Delta_2 F'(J)$ для двух полос 0—0 и 0—1 очень близко совпадают для каждого значения J^1 , тогда как значения $\Delta_2 F''(J)$ различны.

Подобным же образом, конечно, обстоит дело и для полос, имеющих общее нижнее колебательное состояние. Для этих полос $\Delta_2 F''(J)$ должны точно совпадать для всех значений J . Для иллюстрации в десятом и одиннадцатом столбцах табл. 20 приводятся значения $\Delta_2 F''$ и $\Delta_2 F'$ для полосы 2—1. Мы видим, что значения $\Delta_2 F''$ для этой полосы согласуются со значениями $\Delta_2 F''$ для полосы 0—1, а значения $\Delta_2 F'$ для этих полос различны.

Согласие между соответствующими комбинационными разностями для полос с одинаковым нижним или с одинаковым верхним колебательными состояниями является важным и очень чувствительным критерием правильности данного анализа. Такое согласие между значениями $\Delta_2 F$, должно, конечно, также иметь место для соответствующих полос двух различных систем полос, если они имеют общее электронное состояние, и может быть использовано (так же как и согласие между



Фиг. 77. Совпадение комбинационных разностей для двух различных полос с одним и тем же верхним состоянием.

Совпадение показано для $J''=2$. Для обеих нижних уровней ν_1'' и ν_2'' для ветви P $J'=1$, а для ветви R $J'=3$, т. е. разность $R(J) - P(J)$ должна быть одинаковой для обеих полос $\nu' \rightarrow \nu_1''$ и $\nu' \rightarrow \nu_2''$ для одного и того же значения J .

¹⁾ Точность волновых чисел линий полосы равна здесь приблизительно $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$. Точность разностей $\Delta_2 F$, естественно, меньше. Это надо учитывать при сравнении разных значений $\Delta_2 F$ в табл. 20.

колебательными разностями) в качестве проверки, является ли электронное состояние общим для двух систем полос.

Если имеется некоторое число полос с общим верхним или нижним колебательным состоянием, то для нахождения соответствующего значения B_v применяется среднее значение $\Delta_2 F$. Значения B'_v и B''_v для зеленых полос BeO, определенные таким путем, приведены в табл. 21.

Таблица 21
Вращательные постоянные B_v для случая BeO
в верхнем и нижнем состояниях зеленых полос
(Розенталь и Дженкинс [602])

v	B''_v	B'_v
0	1,6422	1,5691
1	1,6232	1,5536
2	1,6052	1,5363

(В действительности, при определении этих значений B'_v и B''_v была учтена описанным ниже способом поправка, которую вносит вращательная постоянная D .) Мы видим, что значения B_v уменьшаются почти линейно (см. также пример HCl, стр. 85) в согласии с формулой (3.83)

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (4.35)$$

Графическое изображение кривых B_v было дано ранее на фиг. 75, которая относится к CN. На этом графике кривая B''_v является линейной на очень широком интервале, тогда как кривая B'_v имеет заметную кривизну. Однако эту последнюю кривую тоже можно считать линейной для малых значений v .

Вращательные постоянные B_e , так же как и α_e , для неосуществимого состояния, при котором совершенно отсутствуют колебания, получаются из наблюдаемых значений B_v описанным на стр. 85 способом. В случае зеленых полос BeO мы находим

$$B'_v = 1,5771 - 0,0160 \left(v' + \frac{1}{2} \right),$$

$$B''_v = 1,6514 - 0,0186 \left(v'' + \frac{1}{2} \right),$$

где постоянные члены представляют собой значения B_e . Отсюда мы можем получить, по (3.82), момент инерции и междядерное расстояние для равновесного положения молекулы (минимум потенциальной кривой). Если подставить в формулу численные значения всех констант, то получим:

$$I_e = \mu r_e^2 = \frac{27,994}{B_e} \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \quad (4.36)$$

и

$$r_e = \frac{4,10653}{\sqrt{\mu_A B_e}} \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (4.37)$$

где μ_A — приведенная масса в атоновых единицах атомных весов ($O^{16} = 16$). Отсюда следует, что в случае BeO:

$$I'_e = 17,75 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \quad \text{и} \quad r'_e = 1,362 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$I''_e = 16,95 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \quad \text{и} \quad r''_e = 1,331 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Кроме I_e и r_e , иногда приводятся также I_0 и r_0 . Они представляют собой значения, вычисленные из (4.36) и (4.37), если вместо B_e пользоваться B_0 . Эти значения являются средними значениями момента инерции и междядерного расстояния соответственно, в низшем колебательном состоянии молекулы. В случае BeO:

$$I'_0 = 17,84 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \quad \text{и} \quad r'_0 = 1,365 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$I''_0 = 17,05 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2 \quad \text{и} \quad r''_0 = 1,335 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Вращательные постоянные можно определить с еще большей точностью, чем при помощи вышеприведенного упрощенного приема, если измерить также линии полосы с высокими значениями J . Для этих линий необходимо принять во внимание нежесткость ротатора, т. е. вращательную постоянную D . Из (4.18) следует, что вместо (4.34) имеем:

$$\Delta_2 F(J) = (4B_v - 6D_v) \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^3. \quad (4.38)$$

Иногда в выражение $\Delta_2 F$ входят также и последующие члены, содержащие более высокие (нечетные) степени $\left(J + \frac{1}{2} \right)$. Однако эти члены приходится принимать во внимание только в редких случаях (см., например, Джевонс [34]). Константой $6D_v$ в первой скобке вышеприведенной формулы можно почти всегда пренебречь, так как в общем случае D представляет собой величину порядка $10^{-5} B$. Поэтому мы в дальнейшем будем пользоваться следующим выражением:

$$\Delta_2 F(J) = 4B_v \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^3. \quad (4.39)$$

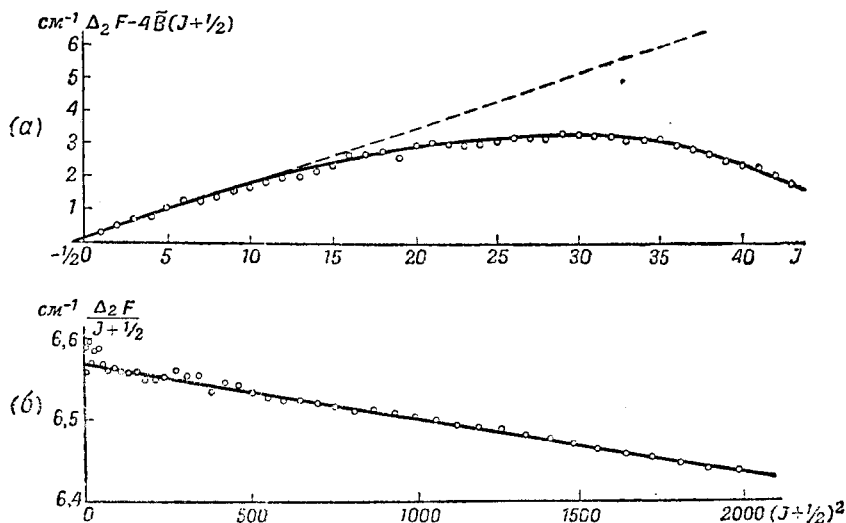
Эта формула показывает, что при больших J кривая $\Delta_2 F$ лежит несколько ниже прямой $4B_v \left(J + \frac{1}{2} \right)$.

Конечно, это обстоятельство едва ли будет заметно, если пользоваться такой же шкалой, как на фиг. 76, так как D очень мало. Однако, если мы вычтем из каждого значения $\Delta_2 F(J)$ величину $4\tilde{B}_v \left(J + \frac{1}{2} \right)$, где $\tilde{B}_v$ — приближенное значение B_v , то разность

$\Delta_2 F(J) - 4\tilde{B}_v \left(J + \frac{1}{2} \right)$ можно изобразить графически в значительно большем масштабе, и кривизна станет заметной. Это сделано на фиг. 78,а для нижнего состояния с $v'' = 0$ зеленых полос BeO. При построении этого графика были использованы добавочные более высокие значения $\Delta_2 F''(J)$, не приведенные в табл. 20 (см. Розенталь и Дженкинс [602]). Чтобы получить точные значения для B_v , мы должны провести касательную к кривой для малых значений J (пунктирная прямая линия). Наклон этой прямой дает поправку $4\Delta B_v$,

которую надо прибавить к предварительному значению $4\tilde{B}_v$, чтобы получить более точное значение $4B_v$. Так как график можно изобразить, пользуясь подходящей шкалой, то ΔB_v и соответственно само B_v можно определить очень точно. На фиг. 78 мы принимаем $\tilde{B}_0$ равным 1,6. Из графика следует, что $\Delta B_0 = 0,0423 \text{ см}^{-1}$, так что $B_0 = 1,6423 \text{ см}^{-1}$.

Отклонение кривой $\Delta_2 F$ от пунктирной прямой представляет собой поправочный член $8D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$. Таким образом, можно получить, по крайней мере, предварительное значение для D_v , если отклонение для высокого значения J , скажем, для $J = 40$, разделить на $8 \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$. В настоящем случае полученное таким образом значение D_v равно $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Так как касательную к кривой $\Delta_2 F$ нельзя провести с большой точностью, то необходимо проверить правильность полученного таким путем значения D_v ,



Фиг. 78. Графическое определение вращательных постоянных B и D для состояния $v' = 0$ зеленых полос BeO .

(а) — выражение $\Delta_2 F(J) - \tilde{B} \left(J + \frac{1}{2}\right)$, представлено как функция J при $\tilde{B} = 1,6$; (б) — выражение $\Delta_2 F(J) / \left(J + \frac{1}{2}\right)^2$ представлено как функция $\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$.

вычислив $8D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$ для всех значений J и прибавив его к наблюдаемым значениям $\Delta_2 F$. Так как, согласно (4.39),

$$\Delta_2 F(J) + 8D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^3 = 4B_v \left(J + \frac{1}{2}\right), \quad (4.40)$$

то, если D_v выбрано правильно, сумма слева, изображенная как функция J , должна точно давать прямую линию даже для высоких значений J . Этот результат можно проверить на графике такого же типа, как фиг. 78, а.

Если отклонение кривой $\Delta_2 F$ от прямой линии нельзя определить с достаточной точностью, то лучше всего вычислить D_v из теоретической формулы (3.86), возможно, с учетом константы β_e [см. (3.85) и стр. 81)], вместо того чтобы пользоваться вышеуказанным эмпирическим методом. B_v можно тогда точно определить вышеописанным образом из наклона линии $\Delta_2 F(J) + 8D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$. Во всяком случае таким путем получается значительно более точное значение B_v , чем в том случае, когда мы совсем пренебрегаем D_v .

Второй графический метод состоит в изображении $\Delta_2 F(J) / \left(J + \frac{1}{2}\right)^2$ как функции $\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$. Согласно (4.39),

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{\left(J + \frac{1}{2}\right)^2} = 4B_v - 8D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (4.41)$$

Если не принимать во внимание D_v , то можно считать, что $\Delta_2 F(J) \left(J + \frac{1}{2} \right)$ представляет собой постоянную (см. выше). Благодаря поправке D_v мы получаем прямую линию, слегка наклоненную к оси абсцисс, если на этой последней отложены значения $\left(J + \frac{1}{2} \right)^2$. Такая прямая изображена на фиг. 78,б для того же случая, к которому относится фиг. 78,а (ВеО в основном состоянии с $v'' = 0$). Наклон этой прямой дает $8D_v$ (или, точнее, согласно (4.38), $4B_v - 6D_v$). В нашем примере значение D_v равно $D_0 = 8,31 \cdot 10^{-6}$ и $B_0 = 1,6421 \text{ см}^{-1}$; эти значения находятся во вполне удовлетворительном согласии со значениями, полученными выше с помощью первого метода.

Для определения B_v и D_v вместо графического метода мы могли бы, конечно, воспользоваться методом наименьших квадратов. Если мы захотим определить как D_v , так и B_v , этот метод приведет к довольно длинным, хотя и простым, вычислениям (см., например, Бердж и Ши [112]). Если D вычислено теоретически из (3.85) и (3.86), то получается сравнительно простая формула:

$$4B_v = \frac{\sum \left[\Delta_2 F(J) + 8D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 \right] \left(J + \frac{1}{2} \right)}{\sum \left(J + \frac{1}{2} \right)^2}, \quad (4.42)$$

где суммирование распространяется на все значения J , для которых известно $\Delta_2 F$.

В виде упражнения читатель может попытаться вычислить с помощью одного из указанных методов значения B верхнего и нижнего колебательных состояний 0—0 полосы CN и 1—0 вращательно-колебательной полосы HCl. Необходимые данные имеются в табл. 7 и 9 соответственно.

При вычислении моментов инерции и междядерных расстояний из значений B для водородных соединений иногда приходится принимать во внимание поправку Денхэма, являющуюся следствием более тонкого взаимодействия колебания и вращения (см. стр. 82). Однако для других молекул этой поправкой можно совершенно пренебречь, пока не будут получены еще более точные значения B , чем те, которые удается получить в настоящее время (см. Кроуфорд и Йоргенсен [173] и Дикке и Льюис [188]). Более тонкое взаимодействие между вращением и движением электронов может также привести к очень малой поправке (см. также стр. 169). Кроме того, при вычислении междядерного расстояния из момента инерции мы должны помнить, что момент инерции системы, состоящей из двух точечных атомов на расстоянии r_e , несколько отличается от момента инерции молекулы, состоящей из двух атомных ядер и движущихся вокруг них электронов. Однако эта поправка дает заметную разницу только для водородных соединений и даже в этом случае очень мала (см. Казимир [151]).

Если в исследуемых полосах присутствует также и ветвь Q (например, переходы $^1\Pi - ^1\Sigma$ (см. стр. 127), то вводятся добавочные комбинационные соотношения, так как теперь три линии имеют одно и то же верхнее или нижнее состояние. Эти соотношения, которые можно непосредственно получить из фиг. 74 и которые можно также проверить с помощью уравнений (4.21), (4.22) и (4.23), имеют следующий вид:

$$R(J) - Q(J) = F'(J+1) - F'(J) = \Delta_1 F'(J), \quad (4.43)$$

$$Q(J+1) - P(J+1) = F'(J+1) - F'(J) = \Delta_1 F'(J), \quad (4.44)$$

$$R(J) - Q(J+1) = F''(J+1) - F''(J) = \Delta_1 F''(J), \quad (4.45)$$

$$Q(J) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J) = \Delta_1 F''(J). \quad (4.46)$$

Таким образом, из этих комбинационных разностей получаем расстояние между соседними вращательными уровнями, тогда как раньше получили расстояние между уровнями, лежащими через один друг от друга. Видим, что первые две комбинационные разности равны одна другой и точно также две последние разности также равны между собой, т. е.

$$R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1), \quad (4.47)$$

$$R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1). \quad (4.48)$$

В табл. 22 в качестве примера приведены волновые числа линий полосы 4—11 четвертой положительной группы СО. Столбцы с пятого

Таблица 22

Волновые числа линий и комбинационные разности в полосе 4—11 четвертой положительной группы СО
по Герэ [249]

J	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$	$R(J) - Q(J) = \Delta_1 F'(J)$	$Q(J+1) - P(J+1) = \Delta_1 F'(J)$	$R(J) - Q(J+1) = \Delta_1 F''(J)$	$Q(J) - P(J+1) = \Delta_1 F''(J)$	$\frac{\Delta_1 F'(J)}{J+1}$	$\frac{\Delta_1 F''(J)}{J+1}$
0	48 338,37								
1	340,94	48 335,00		5,94	5,37	3,37			3,37
2	342,87	333,95	48 328,58	8,92	8,50	6,99	6,42	2,828	3,353
3	345,16	332,64	324,14	12,52	12,00	10,23	9,81	2,903	3,340
4	346,38	330,84	318,84	15,54	15,28	14,32	13,80	3,065	3,515
5	347,17	328,58	313,30	18,59	18,39	17,80	17,54	3,082	3,534
6	347,17	326,15	307,76	21,02	20,91	21,02	20,82	3,082	3,487
7	347,17	322,60	301,69	24,57	24,10	24,57	24,46	2,995	3,502
8	346,38	319,23	295,13	27,15	27,14	27,94	27,47	3,042	3,463
9	345,16	315,05	287,91	30,11	30,20	31,33	31,32	3,016	3,481
10	344,02	310,82	280,62	33,20	33,38	34,34	34,43	3,016	3,439
11	341,85	306,18	272,80	35,67	36,32	37,84	38,02	3,026	3,448
12	339,63	300,76	264,44	38,87	39,23	41,09	41,74	3,000	3,451
13	337,06	295,13	255,90	41,93	42,18	44,50	44,86	3,004	3,437
14	333,95	288,84	246,66	45,11	44,95	48,22	48,47	3,039	3,453
15	330,31	282,11	237,16	48,20	48,14	51,84	51,68	3,002	3,451
16	326,15	275,15	227,01	51,00	51,27	55,16	55,10	3,011	3,446
17	321,71	267,75	216,48	53,96	54,13	58,40	58,67	3,008	3,443
18	316,73	259,79	205,66	56,94	57,11	61,92	62,09	3,003	3,445
19	311,67	251,52	194,41	60,15	60,28	65,21	65,38	3,001	3,437
20	306,18	242,79	182,51			68,88	69,01	3,011	3,447

по восьмой содержат разности (4.43), (4.45), (4.46). Можно видеть, что комбинационные соотношения (4.47) и (4.48) хорошо удовлетворяются. В некоторых других случаях наблюдается небольшое систематическое отклонение для высоких значений J , которое будет объяснено позднее (см. стр. 189).

Выполнение соотношений (4.47) и (4.48) является превосходной проверкой правильности анализа полосы. Кроме того, если измерены две или более полосы, имеющие одно и то же верхнее состояние, то, конечно, разности (4.43) и (4.44) должны точно совпадать для каждого значения J для этих полос, тогда как для полос с одним и тем же нижним состоянием должно иметься точное совпадение разностей (4.45) и (4.46). Дополнительной проверкой может служить также проверка описанного ранее типа с помощью $\Delta_2 F(J)$. Подставляя $F(J) = B_v J(J+1)$ в $\Delta_1 F(J) = F(J+1) - F(J)$, получим:

$$\Delta_1 F(J) = F(J+1) - F(J) = 2B_v(J+1). \quad (4.49)$$

Таким образом, в первом достаточно хорошем приближении $\Delta_1 F(J)$ увеличивается линейно с J , как и $\Delta_2 F(J)$. В выполнении этого соотношения мы убеждаемся на примере полосы СО по постоянству значений $\Delta_1 F'(J)/(J+1)$ и $\Delta_1 F''(J)/(J+1)$, приведенных в последних двух столбцах табл. 22. Эти значения были получены из средних величин соответствующих значений $\Delta_1 F(J)$ в пятом, шестом, седьмом и восьмом столбцах

таблицы соответственно. Значение $2B_v$ получено графически из наклона прямой (4.49), или же путем вычисления среднего значения $\Delta_1 F(J)/(J+1)$. Полученные таким образом значения B_v согласуются, конечно, с теми значениями, которые получаются из значений $\Delta_2 F$. Для примера, приведенного в табл. 22, из значений $\Delta_1 F$ получаем:

$$B'_4 = 1,505, \quad B''_{11} = 1,723 \text{ см}^{-1},$$

и из значений $\Delta_2 F$:

$$B'_4 = 1,504, \quad B''_{11} = 1,722 \text{ см}^{-1}.$$

Вообще говоря, методу определения значения B_v из значений $\Delta_2 F$ следует отдать предпочтение (см. гл. V). Значениями $\Delta_1 F$ пользуются для определения вращательных постоянных только тогда, когда по какой-нибудь причине ветвь P или ветвь R не наблюдается или не может быть измерена с достаточной точностью.

Легко видеть, что введение поправки D в (4.18) дает:

$$\Delta_1 F(J) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (4.50)$$

Если пользоваться этой формулой для точного определения констант, то необходимо прибегнуть к приему, подобному описанному ранее для значений $\Delta_2 F$. В вышеприведенном численном примере введение поправки D увеличивает значения B примерно на $0,003 \text{ см}^{-1}$.

Определение нулевых линий. Мы уже видели выше, что если мы хотим с большой точностью определить колебательные постоянные молекулы, мы должны пользоваться нулевыми линиями ν_0 , а не кантами полос. Приближенное значение для ν_0 получается, согласно (4.24), при вычитании $2B'$ из волнового числа измеренной первой линии $R(0)$ ветви R или $2B' + (3B' - B'')1 + (B' - B'')1^2$ из второй линии $R(1)$ ветви R и т. д. Таким образом, например, из $R(0)$ нулевой полосы BeO (табл. 20) мы получаем $\nu_0 = 21196,67 \text{ см}^{-1}$. Соответствующие вычисления можно производить также, пользуясь линиями ветвей P или Q .

Для более точного определения нулевых линий можно воспользоваться следующим приемом, в котором равным образом учитываются все измерения: если присутствуют только ветви P и R , то для всех значений J составляется выражение $R(J-1) + P(J)$. Согласно (4.24) и (4.26),

$$R(J-1) + P(J) = 2\nu_0 + 2(B' - B'')J^2. \quad (4.51)$$

(Если учесть D , то из этого выражения надо вычесть $2(D' - D'')J^2(J+1)^2$, но этой поправкой в большинстве случаев можно пренебречь.) Таким образом, если построить графически зависимость $R(J-1) + P(J)$ от J^2 , то получится прямая линия, пересечение которой с осью дает $2\nu_0$, а наклон этой прямой дает $2(B' - B'')$. При этом графическом методе имеет смысл вычесть $2(B' - B'')J^2$ из $R(J-1) + P(J)$, где $B' - B''$ — приближенное значение для $B' - B''$, и затем построить зависимость разности $R(J-1) + P(J) - 2(B' - B'')J^2$ от J^2 . Такое построение показано на фиг. 79 для нулевой полосы BeO (табл. 20), причем принимается, что $B' - B'' = 0,07 \text{ см}^{-1}$. Полученная прямая линия пересекает ось ординат при $42393,44 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что $\nu_0 = 21196,72 \text{ см}^{-1}$. Из наклона прямой можно получить точное значение $B' - B''$.

Если присутствует интенсивная ветвь Q , то проще всего для определения ν_0 воспользоваться этой ветвью, так как, согласно (4.25), для ветви Q имеем:

$$Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')J(J+1).$$

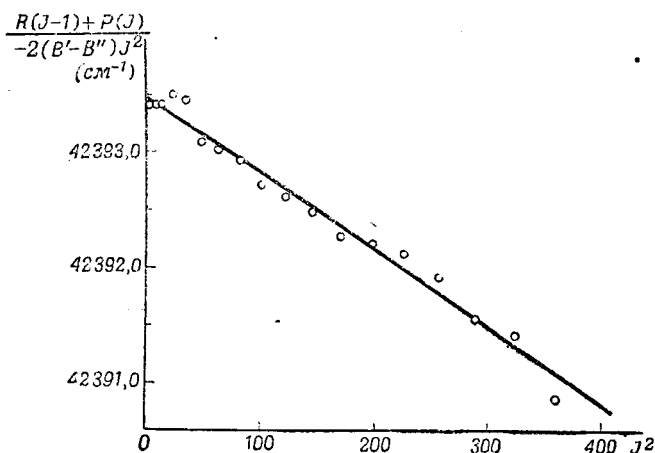
Если мы построим зависимость $Q(J)$ от $J(J+1)$, то опять получим прямую линию, пересечение которой с осью ординат дает ν_0 , а наклон даст $(B' - B'')$.

В табл. 23 мы приводим в виде примера схему нулевых линий (таблицу Деландра) полос PN, полученную таким путем на основе данных, которые имеются о тонкой структуре этих полос. Мы видим, что постоянство разностей между полосами в двух горизонтальных рядах выполняется с гораздо большей точностью, чем в соответствующей схеме кантов (табл. 6). Приближенные значения для нулевых линий остальных полос (когда

Таблица 23

Схема нулевых линий полос PN
(Кэрри, Л. Герцберг и Г. Герцберг [176])

$\sigma' \backslash \sigma''$	0	1	2	3
0	39688,57 1088,51	38365,30	37055,97 1088,52	
1	40777,08		38144,49	36849,18



Фиг. 79. Графическое определение нулевой линии нулевой полосы зеленой системы полос BeO.

канты Q не измерены) можно получить, вычитая из волнового числа канта полосы расстояние между нулевой линией и кантом полосы, которое можно получить из (4.29) с помощью приближенных значений B .

Определение нумерации в ветвях неполностью разрешенных полос. До сих пор мы считали, что исследуемые полосы были полностью разрешены и измерены и, главное, что можно вполне определенно различить нулевой промежуток. В таких случаях нумерация очевидна. Если имеются только ветви P и R , то первой линией, лежащей от нулевого промежутка со стороны больших длин волн, является $P(1)$, а первой линией со стороны малых длин волн является $R(0)$. Другие линии ветвей определяются этими двумя линиями, следуя за ними в порядке соответствующих им значений J . Если имеется ветвь Q , то ее первой линией является $Q(1)$ (предполагая, что имеет место или переход ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$, или переход ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$). Эта линия лежит очень близко от одной из отсутствующих линий в серии, образуемой ветвями P и R (см. стр. 127).

Однако полное разрешение полос не всегда можно получить, особенно в случае тяжелых молекул. В частности, вблизи нулевой линии и канта полосы линии часто лежат так близко друг к другу, что их нельзя разрешить с помощью спектрографа с ограниченной разрешающей способностью. В таких случаях нумерация отдельных линий ветвей никоим образом не является очевидной. Существуют, однако, различные способы, с помощью которых ее можно определить.

Предположим, что в каком-либо случае на некотором расстоянии от канта наблюдаются две или три серии линий, причем расстояние между соседними линиями этих

серий меняется закономерно. Обычно можно легко решить, какая из этих ветвей представляет собой ветвь P , какая — ветвь Q и какая — ветвь R . В согласии с нашими предыдущими рассуждениями (см. стр. 129) ветви P и R всегда идут почти параллельно, тогда как ветвь Q более или менее часто пересекает две другие ветви. Поэтому ветвь Q обычно можно легко отличить. На большом расстоянии от канта полосы более слабой из двух ветвей, идущих параллельно одна другой, является та ветвь, которая образует кант, так как ее линии имеют значительно более высокие значения J , т. е. для полос с красным оттенением более слабой является ветвь R , а для полос с фиолетовым оттенением более слабой является ветвь P (см., например, фиг. 18, б).

Очевидно, что в общем случае, когда присутствуют только ветви P и R , мы не можем получить правильной нумерации для неположительной разрешенной полосы, если измерена только одна полоса системы. Это объясняется тем, что в диаграмме Фортрата ветви P и R образуют одну параболу, положение оси абсцисс которой неизвестно, если неизвестен нулевой промежуток (см. фиг. 24). Для различных возможных положений нулевого промежутка мы получаем различные линейные члены в уравнении (2.8), т. е. различные значения B' и B'' , выбор между которыми, вообще говоря, невозможен. Если же измерены две различные полосы системы, о которых известно (из анализа колебаний), что они имеют, например, одно и то же верхнее состояние, тогда для правильной нумерации в обеих полосах комбинационные разности $\Delta_2 F$ должны точно совпадать для каждого значения J . Это очень чувствительный критерий правильности установленной нумерации. Подобные же рассуждения применимы к $\Delta_2 F$, если две полосы имеют одно и то же нижнее состояние.

Таким образом, чтобы установить нумерацию, мы должны изменять ее систематически, пока не найдем такую нумерацию для двух полос, при которой $\Delta_2 F'$ (или $\Delta_2 F''$, если полосы имеют одно и то же нижнее состояние), совпадают (см., например, Померой [567]). Прежде всего, мы начинаем с предварительной (произвольной) нумерации в двух полосах, в которой, например, первая наблюдаемая линия в каждой ветви нумеруется цифрой 1, вторая — цифрой 2 и т. д., и затем составляем разности $R(J) - P(J)$ для обеих полос, допуская на момент, что выбранная нумерация является правильной. Вообще говоря, два ряда разностей не будут совпадать, даже если они смещены один относительно другого. Затем нумерация в одной ветви первой полосы сдвигается на единицу, опять составляются разности, нумерация сдвигается на 2 единицы, опять составляются разности и т. д., причем разности каждый раз сравниваются с неизменными разностями второй полосы. Если при любой нумерации первой полосы совпадения не получается, то надо также систематически изменять относительную нумерацию второй полосы. Если две полосы действительно имеют общее верхнее состояние, то разности $R(J) - P(J)$ должны при такой систематической проверке точно совпадать для одной относительной нумерации, и подобным же образом должны совпадать разности $R(J-1) - P(J+1)$, когда полосы имеют одно и то же нижнее состояние. При условии, что случайное совпадение не имеет места и что точность измерений достаточна, эта процедура всегда приведет к желаемой цели, т. е. к определению относительной нумерации двух ветвей в двух полосах.

Затем легко найти абсолютную нумерацию, так как следующие друг за другом комбинационные разности $\Delta_2 F$ (если они правильны), согласно (4.34), должны отличаться на $4B$. Поэтому, если мы разделим одну из комбинационных разностей серии на расстояние между двумя соседними разностями, то получим, согласно (3.34), значение $J + \frac{1}{2}$, а следовательно, и абсолютное значение J . (Примером могут служить данные табл. 20.)

Мы можем также сказать, что если представить графически комбинационные разности как функцию предварительной нумерации, то правильной абсолютной нумерацией будет та, для которой прямая линия, образуемая значениями $\Delta_2 F$, проходит через точку $-\frac{1}{2}$ на оси абсцисс (см. фиг. 76). Получив таким образом правильную абсолютную нумерацию, можно описанным выше способом определить константы.

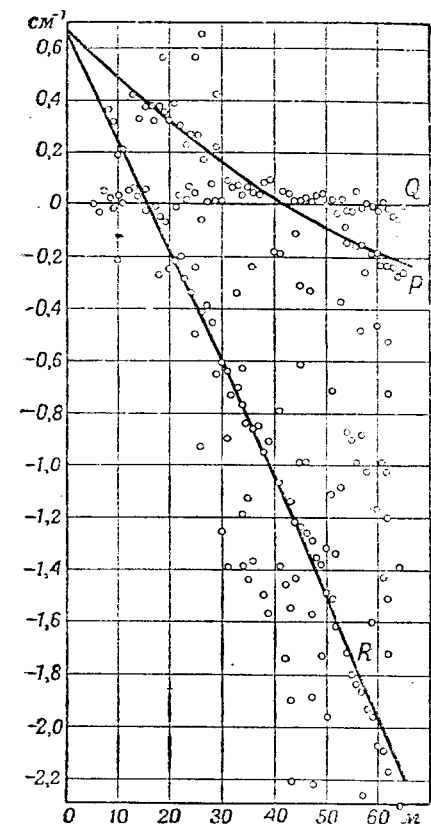
После того как удалось установить нумерацию для двух полос системы, анализ остальных полос уже не будет столь утомительным. Если третья полоса имеет состояние, общее с одной из первых двух полос, то мы знаем заранее один ряд правильных комбинационных разностей, который должен иметься в третьей полосе. Поэтому мы можем определить правильную нумерацию в третьей полосе просто путем смещения ее относительной нумерации. Даже для такой третьей полосы системы, которая не имеет состояния, общего с состоянием двух уже проанализированных полос, нумерацию можно легко определить, так как комбинационные разности должны иметь величины, по крайней мере, похожие на те, которые соответствуют первым двум полосам (так как значения B в системе не очень сильно меняются).

Описанным выше приемом определения нумерации всегда можно пользоваться. Однако в некоторых случаях можно быстрее прийти к желаемому результату следующим путем.

Если, кроме ветвей P и R , присутствует и ветвь Q , то можно найти нумерацию для одной полосы даже в том случае, когда область нулевого промежутка не разрешена. На диаграмме Фортрата ветвь Q образует параболу, вершина которой лежит почти на оси ν (см. стр. 40). Эта точка соответствует приблизительно ν_0 . Поэтому если мы экстраполируем ветвь Q , наблюдаемую при больших значениях J , к меньшим значениям J , при которых эта ветвь уже недостаточно разрешена (вычисление производится с помощью постоянной второй разности; см. табл. 7), то ν_0 должно лежать приблизительно там, где вычисленная ветвь образует кант. Это сразу дает и нумерацию ветви Q (по крайней мере, в пределах одной или двух единиц), так как вблизи ее канта J близко к нулю. Если мы теперь экстраполируем подобным же образом ветви P и R , то мы можем получить также и их нумерацию, по крайней мере, приблизительно, так как ν_0 теперь известно.

Нумерацию можно проверить с помощью комбинационных соотношений (4.47) и (4.48). Мы можем также воспользоваться для нахождения нумерации только этими комбинационными соотношениями, применяя такие же систематические приемы, как и раньше, но уже для одной только полосы. Тогда абсолютная нумерация получится или из соотношения $\Delta F(J) = 2B(J+1)$ или, как и выше, из соотношения $\Delta F(J) = 4B \left(J + \frac{1}{2} \right)$.

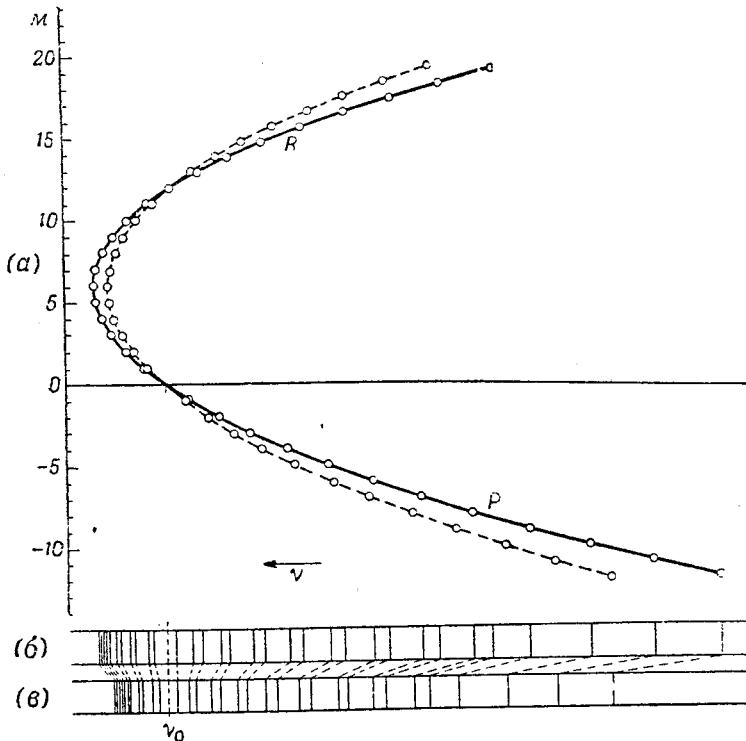
Определение нумерации особенно упрощается, если в ветвях имеются так называемые возмущения и если эти последние не слишком велики. Эти возмущения, которые будут рассмотрены более подробно в гл. V, раздел 4, заключаются в отклонении одной или нескольких следующих друг за другом линий ветви от плавной кривой и всегда появляются в ветвях P и R при одном и том же J' или при одном и том же J'' . Они представляют собой, таким образом, возмущения верхней или нижней серии вращательных термов. Поэтому, если это явление имеет место, мы можем воспользоваться им для того, чтобы определить, какие линии ветвей P и R соответствуют одна другой, т. е. имеют одинаковое J' или J'' . Мы можем сразу решить, с каким из двух случаев мы имеем дело, если возмущенную полосу можно сравнить с другой полосой, имеющей такое же верхнее или такое же нижнее состояние. Если в другой полосе также имеется возмущение, то возмущенное состояние является общим состоянием; если в другой полосе возмущение отсутствует, то возмущенным является не общее состояние, а какое-либо другое. Так как при этом мы знаем, имеют ли возмущенные линии одинаковые J' или одинаковые J'' , то мы получаем, таким образом, относительную нумерацию. Абсолютную нумерацию можно получить вышеописанным способом.



Фиг. 80. Диаграмма Лумис-Вуда полосы 1—1 сине-зеленой системы полос Na_2 .

Анализ ветвей. В случае полос, состоящих из одиночных линий (с такими полосами мы только и имеем дело в этой главе), идентификация ветвей не представляет затруднений до тех пор, пока полосы системы не перекрываются и их можно совершенно ясно отличить друг от друга. Серии линий, образующие ветви, обычно выявлены вполне четко (см. фиг. 18—20). Все, что мы должны сделать, чтобы убедиться в том, что данная серия образует ветвь, это посмотреть, меняется ли расстояние между соседними линиями приблизительно линейно ($\Delta \nu = \text{const}$; см. стр. 36), а также проверить, закономерно ли меняется интенсивность. Как было показано выше, обычно бывает легко решить, какая ветвь представляет собой ветвь P , какая — ветвь R и какая — ветвь Q (если последняя имеется). Однако часто случается, что полосы системы лежат так близко одна от другой, что их тонкая структура перекрывает одна другую. В таких случаях общий вид тонкой структуры может оказаться настолько сложным, что будет трудно определить число ветвей, принадлежащих к одной и той же полосе. Тогда для выделения ветвей можно воспользоваться приемом, впервые предложенным Лумисом и Вудом [467]. Этим приемом также очень удобно пользоваться при анализе мультиплетных полос (см. гл. V), имеющих большое число ветвей.

Предположим, что при исследовании спектрограммы мы нашли, что несколько линий, повидимому, принадлежат одной и той же ветви. Составим первую и вторую разности для этой «ветви» и, оставляя вторую разность постоянной, вычислим предполагаемые положения других линий этой ветви по обе стороны от наблюдаемого участка спектра. Мы получим ряд значений волновых чисел, который может, по крайней мере, теоретически, представлять собой ветвь. Для каждой линии этой вычисленной нами ветви мы составим теперь разности между соответствующим данной линии волновым числом и всеми наблюдаемыми соседними волновыми числами и нанесем разности на диаграмму, откладывая на оси абсцисс произвольные номера входящих в состав ветви линий. Мы получим диаграмму, похожую на ту, которая показана на фиг. 80 для случая полосы Na_2 . Если, как в настоящем примере, наши предположения оказались правильными и данная



Фиг. 81. Тонкая структура полос двух изотопных молекул:

(a) — парабола Фортрата; (б) и (в) — спектры легкой и тяжелой изотопных молекул. Нулевые линии ν_0 двух полос изображены одна под другой, чтобы показать влияние вращательного изотопического эффекта.

ветвь действительно существует, то каждому значению порядкового номера должна соответствовать на диаграмме точка, лежащая вблизи оси абсцисс. В то же самое время мы получаем на диаграмме и другие ветви, принадлежащие той же полосе. Так как все ветви полосы имеют одинаковый квадратичный член $(B' - B'') J^2$, то расстояние между соседними линиями для больших значений J должно быть примерно одинаковым, за исключением того случая, когда B' будет приблизительно равно B'' . Поэтому другие ветви должны дать на этой диаграмме ряды точек, лежащих на плавных, слегка искривленных линиях, как и в случае фиг. 80. Мы видим, что для этого случая имеются три ветви. Две кривые, идущие под углом к оси абсцисс, соответствуют ветви P и R , а точки, лежащие вблизи оси абсцисс, соответствуют ветви Q (т. е. той ветви, с которой мы начали). Последняя пересекает как ветвь P , так и ветвь R . Точки, лежащие между тремя кривыми, соответствуют линиям других полос. Они образуют кривые с таким большим наклоном, что их трудно идентифицировать, так как расстояния между соседними линиями этих полос или много больше, или много меньше, чем в первоначальной полосе.

Если определить таким способом ветви полосы, хотя бы на некотором участке, то с помощью вышеописанных приемов можно установить нумерацию, а также определить константы полос.

Изотопический эффект. Как уже было упомянуто в гл. III, две изотопных молекулы имеют несколько отличные вращательные постоянные. Приведенные ранее формулы остаются справедливыми и здесь. Мы должны только принять во внимание тот факт, что вращательные постоянные верхнего и нижнего состояния полосы могут быть совершенно различны. Так же как в случае инфракрасных полос, вращательное изотопическое смещение приблизительно пропорционально расстоянию от нулевой линии, причем линии более тяжелого изотопа лежат ближе к нулевой линии. На фиг. 81, *а* мы приводим в виде иллюстрации диаграмму Фор-трата полосы для двух изотопных молекул. Парабола, соответствующая более тяжелому изотопу, указана пунктиром. На фиг. 81, *б* и *в* схематически показаны соответствующие спектрограммы. Мы видим, что в полосе, образующей кант, вращательное изотопическое смещение в точке, соответствующей нулевой линии, становится равным нулю.

Конечно, к вращательному изотопическому смещению следует прибавить колебательное изотопическое смещение (см. стр. 121), которое, вообще говоря, много больше первого.

Если мы хотим определить отношение масс изотопов из колебательного изотопического эффекта, то мы должны принять во внимание вращательный изотопический эффект (см. стр. 125). Если измерены канты полос, то мы должны помнить, что формула для колебательного изотопического эффекта справедлива только для нулевых линий и что изменение расстояния „нулевая линия — кант полосы“ нужно вычислять по формулам для вращательного изотопического эффекта (см. стр. 107).

Вращательный изотопический эффект в электронных полосах был подробно исследован Дженкинсом и Мак-Келларом [373] для BeO , а позднее для большого числа водородных соединений (содержащих тяжелый водород).

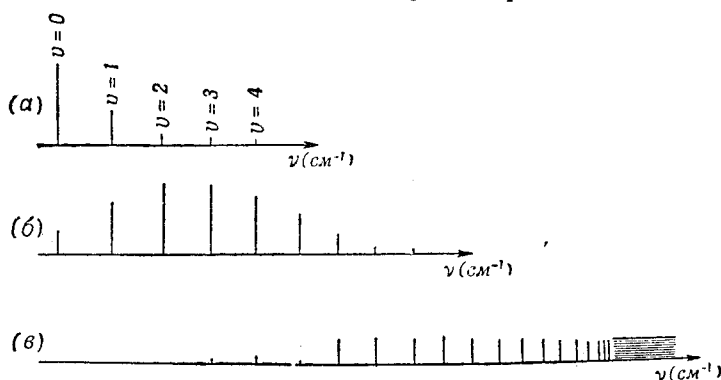
4. ИНТЕНСИВНОСТИ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛОСАХ

а) Распределение интенсивности в колебательной структуре

Распределение интенсивности, наблюдаемое при поглощении. На фиг. 82 схематически изображены три типичных случая распределения интенсивности в серии полос поглощения. В первом случае (фиг. 82, *а*), начиная с больших длин волн, первая полоса — полоса $0 \rightarrow 0$ системы — очень интенсивна. К ней примыкает несколько других полос серии $v'' = 0$, интенсивности которых очень быстро убывают. Такой случай наблюдается, например, для полос атмосферного кислорода, наблюдающихся в красной части солнечного спектра. Во втором случае (фиг. 82, *б*) интенсивность полос в серии $v'' = 0$ сперва несколько увеличивается с уменьшением длины волны, а затем медленно уменьшается. Иллюстрацией такого случая могут служить полосы поглощения CO (см. спектрограмму фиг. 14). В третьем случае (фиг. 82, *в*) первые полосы серии совсем отсутствуют (как это можно показать, например, с помощью исследования изотопического эффекта). Затем идет длинная серия полос, расстояние между которыми все время уменьшается, пока, наконец, не достигается граница сходимости, где к дискретному спектру присоединяется сплошной спектр. Максимум интенсивности лежит или при очень высоких значениях v , или, возможно, даже в области сплошного спектра. Пример такого распределения интенсивности мы видим на фиг. 15, на которой приведен спектр поглощения J_2 . Кроме этих трех случаев, возможны различные промежуточные случаи. Таким образом, наблюдения показывают, что при данном v'' возможные значения v' меняются в широких пределах, т. е. что для колебательного квантового числа v не существует строгого правила отбора.

Принцип Франка — Кондона. Различные случаи распределения интенсивности можно наглядно объяснить с помощью принципа Франка — Кон-

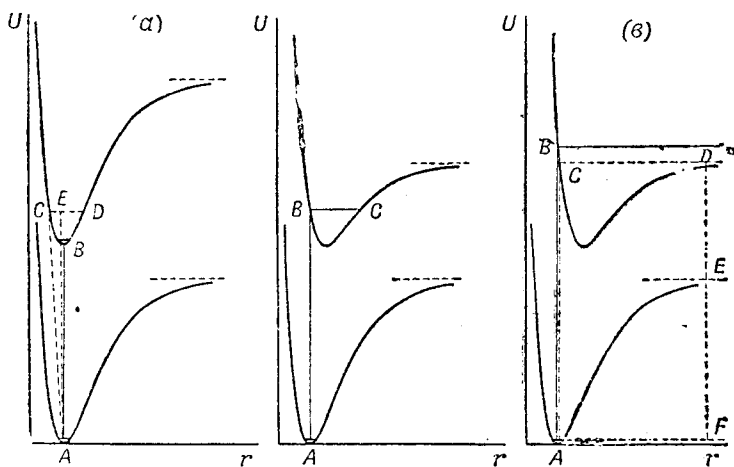
дона. Основная идея Франка, разработанная математически с помощью волновой механики Кондоном, состоит в следующем: электронный переход в молекуле происходит настолько быстро по сравнению с колебательным



Фиг. 82. Три типичных случая распределения интенсивности в серии полос поглощения.

Для простоты во всех трех случаях полосы изображены с одинаковыми интервалами. Конечно, эти случаи наблюдаются только в различных системах полос, причем расстояния между соседними полосами разных систем, вообще говоря, различны.

движением, что под влиянием этого перехода ни относительное положение ядер (их расстояние друг от друга), ни их скорость не изменяются сколько-нибудь значительно. Вытекающие из этого предположения след-



Фиг. 83. Потенциальные кривые, объясняющие, согласно принципу Франка — Кондона, распределение интенсивности в спектре поглощения.

В случае *б* AC дает энергию границы диссоциации, EF — энергию диссоциации нормального состояния и DE — энергию возбуждения продуктов диссоциации (см. стр. 279).

ствия, подтверждающиеся квантовомеханическим расчетом (см. ниже), иллюстрируются фиг. 83, *а*, *б* и *в*, на которых даны потенциальные кривые для верхнего и нижнего электронных состояний, с помощью которых Франк и Кондон объясняют три типичных случая распределения интенсивности.

На фиг. 83, *а* потенциальные кривые двух электронных состояний подобраны так, что их минимумы лежат почти точно один над другим

(равные междядерные расстояния). При поглощении молекула первоначально находится в минимуме нижней потенциальной кривой, если пренебречь колебанием, соответствующим нулевой точке. Можно видеть, что требование, налагаемое принципом Франка—Кондона (малое изменение положения и момента) во всяком случае выполняется для перехода к минимуму верхней потенциальной кривой (нулевая полоса). С другой стороны, переход в высокое колебательное состояние (CD на фиг. 83, a) возможен только в том случае, если в тот момент, когда происходит электронный переход, положение (переход от A к C) или скорость (переход от A к E) или и то и другое заметно меняются. В точке E молекула имеет кинетическую энергию, равную EB . Кинетическая энергия, а, следовательно, и скорость равны нулю (как и в начальном состоянии) только в точках возврата C или D . Таким образом, на основании принципа Франка—Кондона, переход от $v' = 0$ к такому высокому колебательному уровню является запрещенным или, по крайней мере, очень мало вероятным. Для уровня $v' = 1$, необходимое изменение положения или скорости во время электронного перехода сравнительно мало. Поэтому полоса $1-0$ еще появляется, хотя ее интенсивность много меньше, чем интенсивность полосы $0-0$. Для полос $2-0$, $3-0$..., необходимое изменение положения и скорости должно быть еще больше, вследствие чего надо ожидать быстрого уменьшения интенсивности. Таким образом, мы получаем распределение интенсивности типа, изображенного на фиг. 82, a .

На фиг. 83, b минимум верхней потенциальной кривой лежит при несколько большем значении r , чем минимум нижней кривой. Поэтому переход от минимума к минимуму (полоса $0-0$) уже не является наиболее вероятным переходом, так как расстояние между ядрами должно при таком переходе несколько измениться. В этом случае наиболее вероятным переходом является переход от A к B (фиг. 83, b). При этом переходе и междядерное расстояние, и скорость в момент перехода не меняются. Таким образом, сразу после электронного перехода оба ядра все еще остаются на прежнем расстоянии одно от другого, и их относительная скорость попрежнему остается равной нулю. Так как, однако, равновесное междядерное расстояние имеет в новом электронном состоянии другое значение, то ядра начинают колебаться между B и C . Колебательные уровни, левые точки возврата которых лежат вблизи B , представляют собой верхние уровни наиболее интенсивных полос. Для еще более высоких колебательных уровней должно иметь место заметное изменение междядерного расстояния или скорости, в результате которого интенсивности полос опять будут уменьшаться с увеличением v' . Так объясняется наблюдаемое во втором случае (фиг. 82, b) распределение интенсивности. Такое же распределение интенсивности получается тогда, когда минимум верхней потенциальной кривой лежит при значении r , несколько меньшем, чем то, которое соответствует основному состоянию. Однако в спектрах поглощения такой случай наблюдается гораздо реже, чем показанный на фиг. 83, b .

На фиг. 83, c минимум верхней потенциальной кривой лежит при еще большем междядерном расстоянии. Принцип Франка—Кондона строго выполняется для перехода AB . Однако точка B на верхней потенциальной кривой лежит выше асимптоты этой кривой и поэтому соответствует сплошному участку спектра термов верхнего состояния. В результате такого электронного перехода атомы разлетаются в разные стороны. Возможны также переходы в точки, лежащие несколько ниже (т. е. в дискретной области спектра) или несколько выше B . Таким путем можно объяснить третий случай распределения интенсивности.

Подводя итоги, мы можем сказать, что при поглощении наиболее интенсивным переходом от $\nu'' = 0$ является тот, который соответствует переходу от минимума нижней потенциальной кривой вверх по вертикали. Во всех случаях, в которых производился анализ тонкой структуры, было найдено, что величины измеренных значений r согласуются с теми выводами, которые можно сделать из распределения интенсивности в соответствующих полосах поглощения.

Для большей ясности и наглядности можно продемонстрировать сущность принципа Франка — Кондона на следующем примере. Согнем гибкую полоску жести по форме потенциальной кривой нижнего состояния и воспроизведем движение молекулы, катая по этой поверхности небольшое цилиндрическое тело. Тогда положение покоя этого цилиндра, играющего роль молекулы, будет на дне образованного согнутой полоской канала. Если мы изменим теперь внезапно форму канала (это изменение будет соответствовать электронному переходу), то цилиндр благодаря инерции, не сразу изменит свое положение, которое, вообще говоря, уже не будет совпадать с положением равновесия. Он начнет совершать колебания относительно нового положения равновесия. Колебания будут тем сильнее, чем сильнее изменялось положение равновесия, и, в частности, амплитуда колебаний может настолько возрасти, что цилиндр вылетит с другой стороны канала, пройдя один раз всю кривую. Этот случай будет иметь место тогда, когда цилиндр непосредственно после электронного перехода окажется выше асимптоты новой потенциальной кривой. С другой стороны, очевидно, что цилиндр не будет совершать колебаний, если положение равновесия не изменится.

Формулировка принципа Франка — Кондона на основе квантовой механики. Как показал Кондон [160], из квантовой механики следует, что переходы вверх по вертикали на диаграмме потенциальной энергии соответствуют наиболее интенсивным полосам поглощения. Мы должны, однако, помнить что, согласно квантовой механике, осциллятор никогда не может находиться в полном покое и что и самому низкому колебательному состоянию соответствует распределение плотности вероятности, изображенное на фиг. 41. Поэтому переход „вверх по вертикали“ может иметь место в определенном интервале значений r , тем более что для верхних колебательных уровней тоже возможен некоторый интервал значений r (см. собственные функции на фиг. 84). Из этого рассмотрения совершенно очевидно, почему вместо одной полосы мы имеем в спектре поглощения несколько полос, принадлежащих серии $\nu'' = 0$ с более или менее широким максимумом интенсивности. Протяженность серии полос и сплошного спектра, который может примыкать к этой серии, тем больше, чем круче верхняя потенциальная кривая.

В квантовой механике вероятность перехода между двумя состояниями зависит, согласно (1.17), от соответствующего матричного элемента электрического момента (так называемого момента перехода)

$$R = \int \mathbf{p} \psi' \psi''^* d\tau, \quad (4.52)$$

где ψ' и ψ'' — полные собственные функции системы в верхнем и нижнем состояниях, а $\mathbf{p}$ — вектор с компонентами $\sum e_i x_i$, $\sum e_i y_i$ и $\sum e_i z_i$. Представим теперь полную собственную функцию в виде произведения, по (4.5), не вводя, однако, вращательной функции $\psi_{\text{вр}}$. Можно показать, что в данном случае мы имеем право так поступить. Таким образом, мы полагаем, что

$$\psi = \psi_{\text{эл}} \psi_{\text{вр}}. \quad (4.53)$$

Далее, мы можем разложить электрический момент $\mathbf{p}$ на две части, одна из которых зависит от электронов, другая — от ядер:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{эл}} + \mathbf{p}_{\text{я}}. \quad (4.54)$$

Затем, ввиду $\psi_{\text{кол}}^* = \psi_{\text{кол}}$ [см. (3.32)] из (4.52), получим:

$$R = \int \mathbf{p}_{\text{эл}} \psi'_{\text{эл}} \psi'_{\text{кол}} \psi''_{\text{эл}}^* \psi''_{\text{кол}} d\tau + \int \mathbf{p}_{\text{я}} \psi'_{\text{эл}} \psi'_{\text{кол}} \psi''_{\text{эл}}^* \psi''_{\text{кол}} d\tau, \quad (4.55)$$

Так как $p_{\text{я}}$ не зависит от координат электронов, то второй член суммы в (4.55) можно также записать в виде $\int p_{\text{я}} \psi'_{\text{кол}} \psi''_{\text{кол}} d\tau_{\text{я}} \int \psi'_{\text{эл}} \psi''_{\text{эл}} d\tau_{\text{эл}}$, где $d\tau_{\text{я}}$ и $d\tau_{\text{эл}}$ представляют собой, соответственно, элементы объема пространства ядерных координат и пространства электронных координат. Электронные собственные функции, принадлежащие к различным электронным состояниям, взаимно ортогональны, подобно колебательным собственным функциям, т. е. $\int \psi'_{\text{эл}} \psi''_{\text{эл}} d\tau_{\text{эл}} = 0$. Поэтому получаем:

$$R = \int \psi'_{\text{кол}} \psi''_{\text{кол}} dr \int p_{\text{эл}} \psi'_{\text{эл}} \psi''_{\text{эл}} d\tau_{\text{эл}}, \quad (4.56)$$

где вместо $d\tau_{\text{я}}$ стоит dr , так как колебательные собственные функции $\psi_{\text{кол}}$ зависят только от междядерного расстояния r .

Если пренебречь более тонким взаимодействием колебания и электронного движения, как это было сделано в (4.53), то для данного электронного перехода

$$R_{\text{эл}} = \int p_{\text{эл}} \psi'_{\text{эл}} \psi''_{\text{эл}} d\tau_{\text{эл}} = \text{const} \quad (4.57)$$

(квадрат этого выражения пропорционален вероятности электронного перехода). Формулу (4.56) можно поэтому написать в следующем виде:

$$R_{v'v''} = R_{\text{эл}} \int \psi'_{\text{кол}} \psi''_{\text{кол}} dr. \quad (4.58)$$

Мы отметили здесь R индексами $v'v''$. Таким образом, вероятность перехода между различными колебательными состояниями двух электронных состояний зависит от интеграла произведения двух колебательных собственных функций (называемого иногда интегралом наложения). Согласно (1.18), из $R_{v'v''}$ можно получить интенсивность.

Рассмотрим сперва интенсивность нулевой полосы, выражающуюся формулой (4.58). Как показано на фиг. 84, собственные функции верхнего и нижнего состояний имеют колоколообразную форму. Очевидно, произведение двух собственных функций для каждого значения r , а также и интеграл этого произведения по всем значениям r , имеют

Фиг. 84. Квантово-механическая трактовка принципа Франка — Кондона.

Потенциальные кривые нарисованы так, что «наилучшее» перекрытие собственных функций имеет место при $v' = 2, v'' = 0$ (пунктирная вертикальная линия).

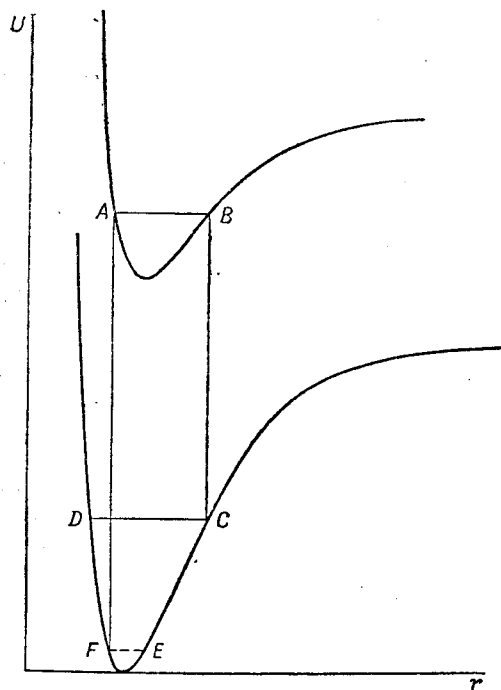
наибольшие значения, если минимумы двух потенциальных кривых лежат точно один над другим (а не так, как изображено на фигуре). Чем дальше отстоят минимумы один от другого, тем меньше интеграл, а следовательно, и интенсивность нулевой полосы, что вполне согласуется с упрощенным принципом Франка — Кондона.

Если минимумы двух потенциальных кривых соответствуют равным междядерным расстояниям, то значение интеграла (4.58) для полосы 1—0, очевидно, очень мало, так как в него входит приблизительно столько же положительных, сколько и отрицательных членов (для гармонического осциллятора этот интеграл точно равен нулю).

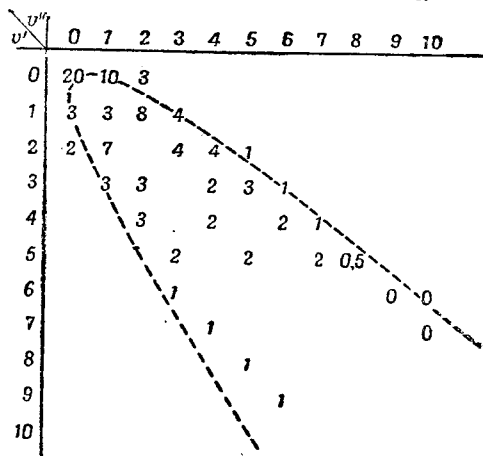
Представим себе теперь, что потенциальная кривая для верхнего состояния сдвинута в сторону больших или меньших значений r ; тогда интеграл, а следовательно, и интенсивность полосы 1—0, сперва увеличивается (а для полосы 0—0 уменьшается). Интеграл имеет максимальное значение, когда верхняя потенциальная кривая лежит так, что максимум (или минимум) верхней колебательной собственной функции лежит как раз над максимумом нижней собственной функции. В то же время полоса 0—0 имеет уже меньшую интенсивность. Если значения r минимумов потенциальных кривых различаются еще больше, то интеграл для полосы 1—0 и интенсивность полосы 1—0 опять уменьшаются.

Собственные функции для более высоких колебательных состояний имеют широкие максимумы или минимумы в положении классических точек возврата движения и совершают быстрые флюктуации между этими точками возврата так, что отдельные части, из которых складывается интеграл (4.58), уничтожают одна другую. Поэтому этот интеграл имеет максимальное значение для тех колебательных уровней верхнего состояния, широкий максимум или минимум которых лежит (примерно) над максимумом собственной функции нижнего состояния ($v''=0$). Интеграл уменьшается как для больших, так и для меньших значений v' . Можно видеть, что этот результат в основном согласуется с результатами элементарной концепции принципа Франка — Кондона (см. выше). Протяженность серии полос поглощения с $v''=0$ по обе стороны от максимума интенсивности определяется главным образом шириной собственной функции основного состояния, т. е., в конечном счете, принципом неопределенности Гейзенберга.

При более точных вычислениях мы должны принять во внимание тот факт, что соотношение (4.53) соблюдается не точно и что поэтому нельзя считать, что R_{el} совершенно не зависит от междядерного расстояния (см. Кулидж, Джемс и Презент [162] и Финкельбург [222]).



Фиг. 85. Потенциальные кривые, объясняющие распределение интенсивности в спектрах испускания согласно принципу Франка — Кондона.



Фиг. 86. Интенсивности и парабола Кондона в системе полос PN.

Распределение интенсивности в спектре испускания (парабола Кондона). Согласно принципу Франка — Кондона изменение интенсивности в серии полос с $v'=0$ в спектре испускания в точности соответствует изменению интенсивности в спектре поглощения: имеется максимум интенсивности, лежащий при некотором значении v'' , которое тем больше, чем больше расстояние между положениями минимумов двух потенциальных кривых (фиг. 83).

Однако для серий полос испускания, имеющих $v'=0$, распределение интенсивности будет другое (то же самое справедливо и для серии полос поглощения с $v'' \neq 0$, которые возникают при более высоких температурах). Чтобы понять причины этого явления, рассмотрим фиг. 85. Во время колебания в верхнем состоянии молекула находится большую часть времени в точках возврата A и B, тогда как через промежуточные положения она проходит очень быстро. Вследствие этого электронный переход имеет место преимущественно в точках возврата. Если электронный переход имеет место в точке возврата B и если при этом не происходит изменения в положении и скорости, то сразу после перехода молекула окажется

в точке C , лежащей на вертикали под B , причем C будет представлять собой правую точку возврата нового колебательного движения $C-D$. Однако электронный переход может иметь место как из B , так и из A . В последнем случае, согласно Франку и Кондону, будет иметь место переход в точку F , и F будет представлять собой левую точку возврата нового колебательного движения.

Мы видим, что имеются два значения ν' , для которых вероятность перехода из данного ν' максимальна. Таким образом, надо ожидать появления двух максимумов интенсивности в серии ν'' ($\nu' = \text{const}$): одного при малом ν'' , а другого при большом ν'' . Интенсивности полос PN (табл. 6) нанесены на фиг. 86 в порядке, аналогичном тому, который мы имеем в таблице Деландра. Мы видим, что здесь действительно имеются два максимума интенсивности во всех горизонтальных рядах, кроме ряда с $\nu' = 0$. Из фиг. 85 можно видеть, что эти два максимума должны удаляться один от другого при увеличении ν' и, кроме того, должны перемещаться в сторону более высоких значений ν'' . Этот вывод находится в полном согласии с наблюдениями (см. фиг. 86). Если мы проведем кривую через наиболее интенсивные полосы, указанные на фиг. 86, то мы получим параболу, осью которой является главная диагональ. Эта парабола называется параболой Кондона. Ее можно получить теоретически согласно вышеуказанному методу построения, если известны потенциальные кривые. Пунктирная кривая на фиг. 86 представляет собой теоретическую кривую, которая воспроизводит наблюдаемые на опыте максимумы интенсивности в сериях полос $\nu' = \text{const}$. Из табл. 18 также можно видеть, что наблюдаемые полосы CO (которые, естественно, являются наиболее интенсивными полосами) лежат на параболической кривой.

Из фиг. 85 вытекает, что расстояние между двумя максимумами в серии $\nu' = \text{const}$, а следовательно, и ширина параболы будет тем больше, чем дальше удалены один от другого (в направлении r) минимумы потенциальных кривых. В случае полос PN парабола уже, чем в случае полос CO, так как разница в расстояниях ядер меньше. Если два минимума потенциальных кривых лежат при одном и том же или приблизительно при одном и том же значении r , то оба максимума в каждой группе $\nu' = \text{const}$ совпадают, и парабола вырождается в прямую линию — главную диагональ. В таких случаях наиболее интенсивные полосы лежат на главной диагонали таблицы Деландра, тогда как полосы с $\Delta\nu = \pm 1$ или много слабее, или совсем не наблюдаются. В то же время в подобных случаях часто наблюдаются канты кантов и хвостовые полосы. Вообще, чем шире парабола Кондона, тем больше число полос в системе (см. вышеприведенные примеры PN и CO). Это можно легко понять на основе предыдущих рассуждений.

Очевидно, что парабола Кондона будет явно выражена только при наличии большого числа следующих друг за другом колебательных уровней верхнего состояния, примерно одинаково заполненных. Если же, например преимущественно будет возбуждаться уровень $\nu' = 0$, то полученная вышеупомянутым способом парабола Кондона не будет давать наиболее интенсивных полос системы. Она дает, однако, в каждом случае относительные максимумы интенсивностей в отдельных сериях полос $\nu' = \text{const}$. Зависимость интенсивности полос, отвечающих различным колебательным уровням в верхнем состоянии системы, от условий возбуждения (например, от скорости электрона) исследовалась много раз (см., например, Лангстрот [439a]).

Легко видеть, что парабола Кондона дает также максимумы интенсивностей в сериях с $\nu'' \neq 0$, возникающих при поглощении. Однако парабола Кондона будет явно выражена в спектре поглощения только

при достаточно высокой температуре, когда более высокие уровни основного состояния будут достаточно заполнены.

Чтобы уяснить себе смысл квантовомеханической трактовки распределения интенсивности в группе полос $\nu' = \text{const}$, рассмотрим, например, собственные функции $\nu = 10$ и $\nu = 4$ (фиг. 41), считая, что они принадлежат двум различным электронным состояниям. Мы видим, что интеграл (4.58), а также и интенсивность полосы ($\nu' = 10 \rightarrow \nu'' = 4$), будут иметь максимальное значение, если правый широкий максимум верхней собственной функции лежит над правым максимумом нижней собственной функции или если левый максимум верхней собственной функции лежит над левым максимумом нижней собственной функции (это возможно также, когда левый верхний максимум лежит над правым нижним максимумом). Поэтому для данного положения потенциальных кривых и для данного ν' и различных значений ν'' должен, вообще говоря, иметь место максимум интенсивности для двух различных значений ν'' . Мы видим, однако, что при составлении интеграла (4.58) вовсе не обязательно, чтобы интенсивности в группе $\nu' = \text{const}$ менялись закономерно. Действительно, при благоприятном относительном положении двух собственных функций полоса может быть интенсивной, даже если лежит между двумя максимумами и, с другой стороны, при неблагоприятном положении собственных функций полоса может быть ненормально слабой вблизи максимума. Таким путем можно объяснить тот экспериментальный факт, что в некоторых местах внутри параболы Кондона наблюдаются относительно интенсивные полосы (см. фиг. 86 и табл. 18) и что, кроме того, в некоторых резонансных сериях ($\nu' = \text{const}$), как, например, в случае Na_2 (фиг. 29), та или другая полоса отсутствует или, наоборот, имеет ненормально большую интенсивность. В случае резонансной серии Na_2 Браун [136] проверил в количественном отношении и подтвердил это объяснение путем сравнения наблюдаемых на опыте интенсивностей с интенсивностями, вычисленными с помощью собственных функций (см. также Верли [700] и Вьюерсдорф [99]).

Если известны потенциальные кривые (и следовательно, колебательные собственные функции), то, согласно (4.58) и (1.18), относительные интенсивности различных полос системы можно теоретически предсказать для поглощения или для теплового возбуждения при испускании, если мы знаем температуру, так как распределение молекул по различным начальным состояниям известно (см. гл. III, раздел 2). Обратно, из измерения относительных интенсивностей полос с различными ν' при испускании или с различными ν'' при поглощении можно определить температуру газа. Этот метод определения температуры можно также применить к электрическому разряду, хотя в этом случае мы имеем дело только с эффективной температурой, которая не должна совпадать с действительной температурой газа, так как степень заполнения колебательных уровней при тепловом испускании зависит от механизма возбуждения. Поэтому полученная, таким образом, для разряда „колебательная температура“ не всегда совпадает с „вращательной температурой“, о которой мы будем говорить позднее (см., например, Даффендек, Ривинс и Рой [191]).

б) Распределение интенсивности во вращательной структуре

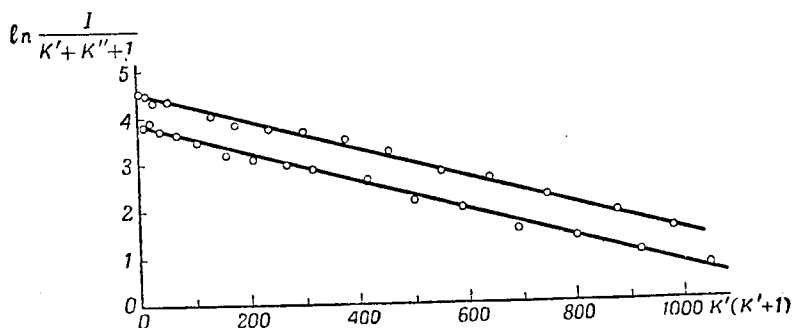
Интенсивность в ветви электронной полосы меняется в основном так же, как в случае вращательно-колебательных полос (см. гл. III, раздел 2). Здесь имеется максимум интенсивности, лежащий при некотором значении J , которое тем больше, чем выше температура или чем меньше B .

$^1\Sigma - ^1\Sigma$ -переходы. В случае переходов (см. стр. 126 и гл. V), когда имеются только ветви P и R , количественные соотношения интенсивностей даются предыдущими формулами (3.114) и (3.115) и фиг. 57.

Пользуясь фиг. 57, мы, конечно, должны учесть тот факт, что в электронных полосах одна из ветвей, обычно, образует кант. Однако это обстоятельство не изменяет интенсивности линий (см. также фиг. 18 и 19). Диаграммы фиг. 57 относятся к поглощению. Для случая испускания мы должны только поменять на этой фигуре буквы P и R .

Строго говоря, формула (3.115) для испускания справедлива только в случае возбуждения при высокой температуре (тепловые столкновения), так как только тогда число молекул, находящихся в различном состоянии, определяется функцией Больцмана и статистическим весом. Однако экспериментально было найдено, что в полосах испускания, получающихся при электрическом разряде, мы имеем распределение интенсивности того же типа. Этот результат легко понять, так как при возбуждении моле-

кулы путем электронного столкновения не может иметь место большое изменение момента количества движения системы (из-за малой величины массы электрона), и поэтому распределение молекул по различным вращательным уровням верхнего электронного состояния практически такое же, как и в основном состоянии. Однако в последнем случае, благодаря многочисленным молекулярным столкновениям, распределение соответствует тепловому равновесию при некоторой эффективной температуре, и поэтому и в верхнем состоянии подобное соответствие тоже будет иметь место, хотя бы приблизительно. Таким образом, мы получим распределение интенсивности (3.115). Однако мы должны ясно отдавать



Фиг. 87. $\ln [I / (K' + K'' + 1)]$ как функция $K'(K' + 1)$ для нулевой полосы системы отрицательных полос азота (по Ориштейну и Ван-Вийку [549]).

Значения $\ln [I / (K' + K'' + 1)]$ для соответствующих линий ветвей P и R (с одним и тем же K') совпадают в пределах точности измерений. Поэтому на графике нанесены средние значения, а не каждое значение в отдельности.

себе отчет в том, что нормальное распределение интенсивности в разряде является следствием того обстоятельства, что момент количества движения не особенно сильно изменился при возбуждении электронным столкновением. Для других способов возбуждения, например, путем химических реакций или путем диссоциации многоатомных молекул в электрическом разряде, могут иметь место большие отклонения от нормального теплового распределения. Такой случай наблюдался, например, Ольденбергом [539]¹⁾ при возбуждении полос OH разрядом в парах H_2O и Лохте-Хольтгревеном [447] при возбуждении полос C_2 и CN разрядом в углеводородах. В обоих случаях возникают вращательные линии значительно более высокого порядка, чем можно было ожидать при соответствующей температуре. Противоположный случай, а именно преимущественное возбуждение низких вращательных уровней, наблюдался недавно Шулером и Гольнау [626] для CuH в спектре разряда в полом катоде. Кроме того, большие отклонения от теплового распределения интенсивности наблюдаются при возбуждении молекулярного газа монохроматическим светом (см. ниже), а также тогда, когда молекула может преддиссоциировать (см. гл. VII).

Фиг. 87 показывает, насколько хорошо сохраняется тепловое распределение интенсивности в большей части случаев электрического разряда. Согласно (3.115),

$$\ln \frac{I_{\text{исп}}}{J + J'' + 1} = \ln C - \frac{B'J'(J' + 1)hc}{kT}. \quad (4.59)$$

¹⁾ См. также Лайман [471, b] и Вакеншима [926]. (Прим. ред.)

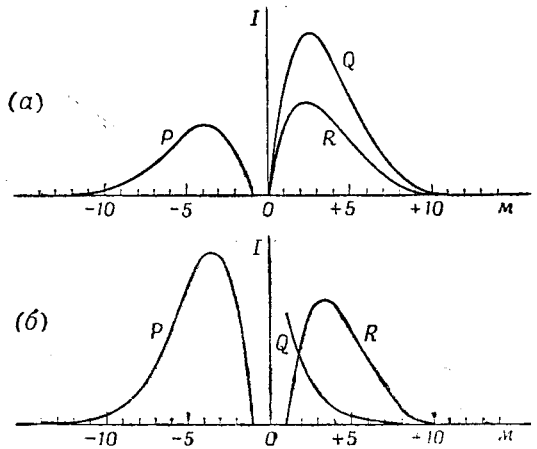
Здесь C содержит множитель ν^4 (или, в случае поглощения, ν ; см. стр. 93); но так как для данной полосы ν покрывает только очень малый интервал значений, то в большинстве практических случаев C можно считать постоянной величиной. На фиг. 87 изображена зависимость наблюдаемых на опыте значений $\ln [I_{\text{исп}}/(K' + K'' + 1)]$ от $K'(K' + 1)$ для нулевой полосы ($\lambda = 3914$) отрицательной группы азота в электрическом разряде. Мы пользуемся здесь K вместо J , так как полосы представляют собой переход ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ (см. гл. V, раздел 3, пункт б). При неизменной температуре мы должны получить прямую линию, наклон которой обратно пропорционален эффективной температуре.

Мы видим, что это действительно имеет место. Почему получаются две параллельные прямые вместо одной, будет объяснено позже. Из этих прямых можно также определить эффективную температуру источника света (см. гл. VIII, раздел 2).

Влияние температуры на распределение интенсивности в электронной полосе можно видеть на фиг. 26, на которой даны фотографии полосы $N_2^+ \lambda 4278$ при трех температурах: -180° , 20° и 400°C . Видно как максимумы в ветвях P и R сдвигаются и становятся более плоскими при увеличении температуры и как при этом изменяется внешний вид полосы (вид канта, отчетливость нулевого промежутка). Еще заметнее меняется при изменении температуры внешний вид полос, возникающих в электрической дуге, а также в слабом электрическом разряде, например в случае полос CN .

Другие переходы. Если квантовое число Δ не равно нулю в одном или в обоих электронных состояниях, участвующих в переходе, то распределение интенсивности в ветвях P и R будет отличаться от распределения интенсивности, приведенного на фиг. 57, только для малых значений J . Кроме ветвей P и R , появляется также ветвь Q . Мы не будем приводить точных формул для интенсивностей, полученных Хёнлем и Лондоном [329] (см., например, Вейцель [33] и Джевоис [34]), а ограничимся лишь графическим изображением распределения интенсивности для двух типичных случаев (фиг. 88, а и б).

Первый случай (фиг. 88,а) представляет собой переход ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ (см. гл. V). Те же кривые остаются справедливыми в качественном отношении и для других переходов, для которых $\Delta \neq 0$. Надо заметить, что, согласно теории, линии ветви Q в этом случае имеют приблизительно вдвое большую интенсивность, чем интенсивность соответствующих линий ветви P или ветви R . Что это действительно имеет место, можно видеть (правда, только качественно) из спектрограммы фиг. 20. Было установлено, что вычисленное распределение интенсивности справедливо также и в количественном отношении.



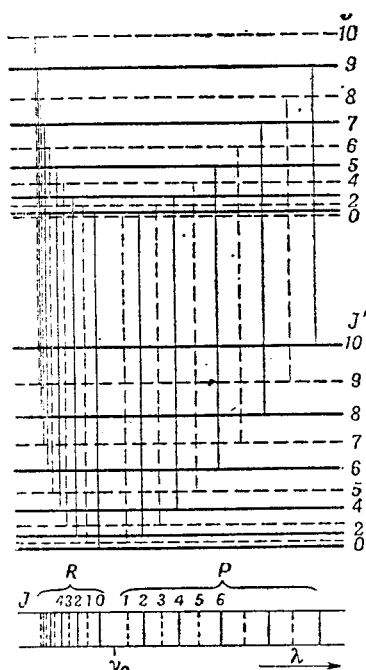
Фиг. 88. Распределение интенсивности в полосах с Q ветвью (спектр испускания):

(а) — переход ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$; (б) — переход ${}^1\Pi - {}^1\Pi$. Абсциссой служат порядковые числа m . Для ветви Q $m = J$.

Во втором случае (фиг. 88, б) $\Delta\Lambda = 0$ и $\Lambda = 1$ (переход $^1\Pi - ^1\Pi$). В этом случае интенсивность ветви Q уменьшается очень быстро, не проходя через максимум (она приблизительно пропорциональна $(I/J)e^{-F(J)hc/kT}$). Поэтому в таких случаях ветвь наблюдается только тогда, когда область вблизи нулевой линии хорошо разрешена. То же относится и к другим переходам, для которых $\Delta\Lambda = 0$ и $\Lambda \neq 0$.

Чередование интенсивности. Как было показано в гл. III, раздел 2, для молекул с одинаковыми ядрами четные и нечетные вращательные уровни имеют разный статистический вес, если $\Lambda = 0$. Отношение весов „сильного“ и „слабого“ уровней равно $I + 1/I$, где I — квантовое число ядерного спина. Как мы видели в гл. III, для молекулы с одинаковыми ядрами сильные уровни симметричны, а слабые уровни антисимметричны для всех электронных состояний, или наоборот (в зависимости от статистики ядер).

Поэтому даже при электронных переходах только сильные уровни комбинируют с сильными, а слабые со слабыми [„смм. $\leftarrow \rightarrow$ антисмм.“, см. (3.119)]. Так как, кроме того, здесь справедливо правило отбора $\Delta J = \pm 1$, то два электронных состояния с $\Lambda \neq 0$ (Σ -состояния) могут комбинировать один с другим только в том случае, если в одном состоянии „сильными“ уровнями являются четные уровни, а в другом состоянии „сильными“ являются нечетные уровни. Это показано на фиг. 89. Можно видеть, что, благодаря чередующимся статистическим весам вращательных уровней как в верхнем, так и в нижнем состояниях, должно иметь место чередование интенсивностей, так же как и в комбинационных спектрах молекул с одинаковыми ядрами. Это чередование интенсивностей очень хорошо видно на спектрограмме полосы N_2^+ (см. фиг. 26). Из чере-



Фиг. 89. Чередование интенсивности в электронной полосе ($^1\Sigma - ^1\Sigma$) молекулы с одинаковыми ядрами.

„Сильные“ и „слабые“ уровни и переходы изображены соответственно сплошными и пунктирными линиями.

дования интенсивностей можно получить ядерный спин, как из вращательного комбинационного спектра (см. гл. III, раздел 2). Если каждая вторая линия отсутствует, то ядерный спин равен нулю (см. стр. 100).

Чередование интенсивностей является причиной того, что на фиг. 87 получаются две параллельные линии, которые относятся к N_2^+ . Их расстояние по вертикали равно $0,69 = \ln 2$. Точки, соответствующие чередующимся линиям тонкой структуры, лежат поочередно на одной и на другой прямой линии диаграммы, т. е. имеет место чередование интенсивностей в отношении 2:1. Следовательно, спин ядра азота равен единице.

Резонансные серии. Резонансные серии представляют собой крайний случай распределения интенсивности во вращательной структуре полосы. Если при облучении данного газа интенсивной и узкой спектральной линией (например, при облучении паров J_2 зеленой линией Hg) возбуждается только один вполне определенный вращательный уровень

верхнего состояния, то мы получим в спектре флюоресценции не полосы, а только отдельные линии. Например, при переходе $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ мы получим дублеты, состоящие из одной линии ветви P и из одной линии ветви R . Как это можно видеть из фиг. 52, они представляют собой линии, отвечающие состоянию $(J-1)$ для ветви R и состоянию $(J+1)$ для ветви P , где J — вращательное квантовое число возбужденного состояния. Такого рода резонансные серии впервые наблюдались Вудом для Na_2 и J_2 . На фиг. 29 показана такая дублетная резонансная серия для Na_2 , возбужденная линией $\text{Cd } 5086 \text{ \AA}$. Согласно (4.32) и (4.34), расстояние между линиями дублета равно:

$$\Delta\nu = R(J-1) - P(J+1) = 4B_v'' \left(J + \frac{1}{2} \right). \quad (4.60)$$

В резонансной серии оно меняется от дублета к дублету в соответствии с изменением B_v'' . Из этого изменения можно вычислить вращательную постоянную a .

Для переходов $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ при возбуждении одной линией ветви P или R , как и прежде, получается дублетная резонансная серия, а при возбуждении линией ветви Q получается серия одиночных линий (но не триплетов, как можно было бы предположить, основываясь на фиг. 74). Резонансная серия, возбуждаемая линией $\text{Cd } 4800 \text{ \AA}$ и состоящая из одиночных линий, также приведена на спектрограмме фиг. 29.

Для более тяжелых молекул, таких как J_2 , легко может случиться, что линия источника (в особенности если она не очень узкая) перекроет несколько линий поглощения, например одну линию ветви P и одну линию ветви R . Если это будет иметь место, то мы, естественно, получим наложение нескольких резонансных серий друг на друга (см., например Лумис [457]).

Исследование резонансных спектров играет важную роль при анализе тонкой структуры полос тяжелых молекул, для которых вращательная структура не совсем разрешена. Однако вращательные постоянные B_v'' можно получить из [4.60], если известно J , которое можно определить, например путем анализа одной полностью разрешенной полосы.

Если примешать газ, не тушащий флюоресценцию (например, инертный газ), то переход в другие вращательные состояния возбужденных молекул может осуществиться путем столкновений до того, как произойдет испускание света (флюоресценция), так что в конечном счете, при достаточном давлении постороннего газа, могут возникнуть и целые полосы, несмотря на то, что имело место возбуждение только одной линией. В связи с этим Вуду и Лумису [721] удалось наблюдать в случае J_2 очень интересное явление, заключающееся в том, что в возбужденных таким путем полосах J_2 появляется только каждая вторая линия. Так как запрет „симм. $\leftrightarrow$ антисимм“. справедлив также и для столкновений (см. стр. 96), то в спектре флюоресценции даже после столкновений могут присутствовать только линии с симметричными верхними уровнями или только линии с антисимметричными верхними уровнями, если первоначально возбужденное состояние было симметричным (или антисимметричным) состоянием. В поглощении же, так же как и в случае возбуждаемой белым светом флюоресценции, появляются все вращательные линии, так как ядерный спин иода не равен нулю.

Более подробное рассмотрение резонансных серий можно найти у Прингсхейма [37], [573]¹⁾.

¹⁾ См. также Ельяшевич [779], Кондратьев [834] и Дюран [776]. (Прим. ред.)

БОЛЕЕ ПОДРОБНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ; МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА

Вообще говоря, каждая молекула имеет несколько систем полос описанного в предыдущей главе типа, и поэтому имеет также некоторое число различных электронных состояний. В частности, ридберговские серии полос, наблюдаемые в некоторых случаях (см. гл. II), не могут, согласно предыдущему, рассматриваться как одна система полос. Их можно трактовать только как переходы от ридберговской серии электронных состояний в данное электронное состояние, при которых потенциальные кривые так расположены одна относительно другой, что благодаря принципу Франка — Кондона в каждой системе полос имеется в основном только нулевая полоса. Существование таких ридберговских серий электронных состояний позволяет с самого начала предположить, что классификацию электронных состояний двухатомных молекул можно построить по аналогии с классификацией атомных термов, которые представляют собой, конечно, „чистые“ электронные термы и всегда образуют серии Ридберга.

Орбитальный момент количества движения. В то время как движение электронов в атоме происходит в сферически симметричном силовом поле, движение в двухатомной молекуле происходит в поле с осевой симметрией, причем осью симметрии служит линия, соединяющая ядра. Так как между ядрами действует сильное электрическое поле, то здесь мы имеем дело с ситуацией, совершенно аналогичной случаю атома, находящегося в электрическом поле. Вокруг направления поля (междуядерной оси) имеет место прецессия электронного орбитального момента $\mathbf{L}$ с постоянной компонентой $M_L(\hbar/2\pi)$, где M_L может принимать только следующие значения:

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L. \quad (5.1)$$

Эта прецессия показана на фиг. 90.

В электрическом поле состояния, отличающиеся между собой только знаком M_L , имеют одинаковую энергию, так как сила, действующая на электрон в электрическом поле (в противоположность случаю магнитного поля), не зависит от направления или величины его скорости, т. е. состояния, отличающиеся одно от другого только направлением вращения электронов вокруг междуядерной оси, будут иметь одинаковую энергию. Поэтому в молекулах различную энергию могут иметь только состояния с различными $|M_L|$. Чем больше отклоняется поле от сферической симметрии, т. е. чем сильнее взаимодействие $\mathbf{L}$ с междуядерной осью, тем быстрее прецессия $\mathbf{L}$ и тем больше разность энергий между состояниями с различными $|M_L|$. Это взаимодействие в молекуле обычно очень велико, вследствие чего разность энергий между состояниями с различными $|M_L|$ также очень велика; настолько велика, что эти состояния можно считать различными электронными состояниями.

В случае сильных полей квантовое число L теряет свой смысл как момент, так как чем быстрее прецессия, тем меньше мы имеем право считать, что L постоянно и по величине и по направлению. Однако M_L всегда сохраняет определенное значение как компонента момента в направлении линии, соединяющей ядра. Поэтому правильнее классифицировать электронные состояния согласно значению $|M_L|$, а не значению L . Обычно принято обозначать

$$\Lambda = |M_L|. \quad (5.2)$$

Это квантовое число соответствует вектору момента количества движения Λ , представляющего собой компоненту электронного орбитального момента в направлении линии, соединяющей ядра, причем величина этого вектора равна $\Lambda (h/2\pi)$. Следовательно, это квантовое число идентично квантовому числу Δ , которое было введено нами ранее при рассмотрении симметричного волчка (см. гл. III, раздел 2).

При данном значении L квантовое число Λ может принимать следующие значения:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (5.3)$$

Таким образом, в молекуле каждому значению L соответствует $L + 1$ состояние с различной энергией. Однако часто вообще нельзя сказать, каково будет значение L , так как соответствующий момент L неизвестен.

Из сказанного выше следует, что электронные состояния молекулы с $\Lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, т. е. имеют статистический вес, равный 2, так как каждое состояние состоит из двух состояний: одного с $M_L = \Lambda$ и одного с $M_L = -\Lambda$.

При $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, соответствующее молекулярное состояние обозначается как $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, состояние аналогично обозначениям, принятым для атомов, с той только разницей, что здесь мы пользуемся греческими буквами. Надо, однако, заметить, что эти греческие буквы и соответствующие символические обозначения для атома не означают одного и того же, а только аналогичны друг другу.

Можно показать, что благодаря осевой симметрии поля двух ядер электронные собственные функции молекулы могут быть вполне строго представлены выражениями (пока ядра можно считать фиксированными в пространстве):

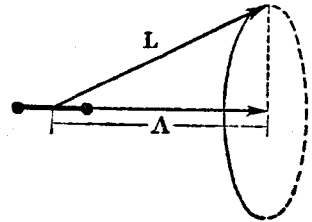
$$\psi = \chi e^{+i\Lambda\varphi} \quad \text{или} \quad \psi = \bar{\chi} e^{-i\Lambda\varphi} \quad (5.4)$$

(см. Вигнер и Витмер [712] и Гунд [348]). В этих выражениях φ представляет собой азимут одного из электронов относительно линии, соединяющей ядра, отсчитываемый от некоторой закрепленной в пространстве плоскости. χ и $\bar{\chi}$ — функции других координат, в том числе азимутов остальных электронов. $\bar{\chi}$ отличается от χ только тем, что вышеупомянутые азимутальные углы имеют здесь отрицательный знак. Функции (5.4) соответствуют вращению электронов в двух противоположных направлениях вокруг линии, соединяющей ядра, и таким образом, при данных Λ и χ они принадлежат одному и тому же собственному значению (двукратно вырождение).

Далее, можно показать, что $\Delta(h/2\pi)$ действительно представляет собой момент количества движения относительно междуядерной оси (см. А. А.).

Вследствие линейности уравнения Шредингера (1.13) любая линейная комбинация двух функций (5.4)

$$\psi = a\chi e^{+i\Lambda\varphi} + b\bar{\chi} e^{-i\Lambda\varphi}, \quad (5.5)$$



Фиг. 90. Прецессия орбитального момента L относительно линии, соединяющей ядра.

Положение ядер указано двумя жирными точками. Величина междуядерного расстояния и длина векторов не имеют между собой, конечно, никакой связи.

также является решением, принадлежащим тому же самому собственному значению. Однако, если $\Lambda = 0$ (состояние Σ), то имеется только одно решение, и ψ не зависит от φ .

Спин. Надо ожидать, что в случае молекул результирующий спин S будет играть роль, совершенно аналогичную той роли, которую он играет в случае атомов. Это подтверждается квантовомеханическими вычислениями. Действительно, было обнаружено, что в некоторых системах полос все полосы являются двойными или тройными (см. гл. II). Так же как и в случае атомов, естественно, объяснить эту мультиплетную структуру наличием электронного спина.

Как и для атомов, спины отдельных электронов образуют результирующий спин S , причем соответствующее квантовое число S будет полупелым или целым в зависимости от того, является ли полное число электронов в молекуле нечетным или четным. Так как электрическое поле не влияет на спин S , то в состояниях Σ (подобных состояниям S атомов) спин не изменяет своего направления в пространстве, если только молекула не вращается и если нет внешнего магнитного поля. С другой стороны, если $\Lambda \neq 0$ (состояния $\Pi, \Delta, \dots$), то в результате орбитального движения электронов возникает магнитное поле, направленное вдоль междядерной оси. Это магнитное поле вызывает прецессию вектора S вокруг направления поля (т. е. в данном случае вокруг междядерной оси) с постоянной компонентой $M_s(h/2\pi)$. Для молекул величина M_s по аналогии обозначается буквой Σ (это квантовое число Σ нельзя смешивать с символом Σ , т. е. с символом термов с $\Lambda = 0$)¹⁾. По квантовой теории допустимыми значениями являются значения:

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S, \quad (5.6)$$

т. е. возможными оказываются $2S+1$ различных значений. В противоположность Λ квантовое число Σ может быть и положительным, и отрицательным. Оно остается неопределенным для состояний с $\Lambda = 0$, т. е. для Σ -состояний.

Полный момент количества движения электронов; мультиплеты. Полный электронный момент относительно междядерной оси, обозначаемый буквой Ω , получается в результате сложения Λ и Σ , точно так же как полный электронный момент J в случае атомов получается в результате сложения L и S . Однако в то время, как в случае атомов надо производить сложение векторов, в случае молекул это сложение сводится к алгебраическому сложению, так как оба вектора Λ и Σ параллельны прямой, соединяющей ядра. Таким образом, для квантового числа результирующего электронного момента относительно междядерной оси имеем:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (5.7)$$

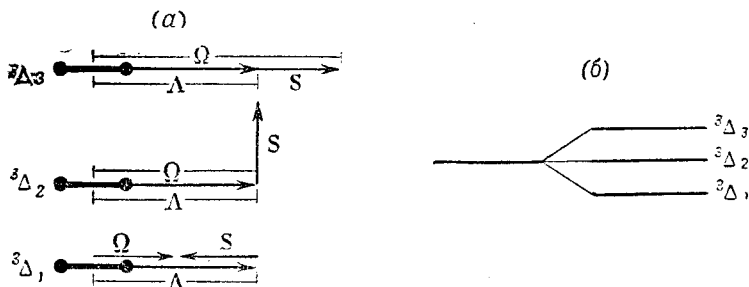
Если Λ не равно нулю, то, согласно (5.6), имеется $2S+1$ различных значений $\Lambda + \Sigma$ для данного значения Λ (т. е. также и для Ω , если $\Lambda \geq S$). В результате взаимодействия с магнитным полем вектора S эти различные значения соответствуют несколько различным энергиям молекулярного состояния. Таким образом, как и в случае атомов, терм расщепляется на мультиплет, состоящий из $2S+1$ компонент. С другой стороны, если Λ равно нулю, магнитное поле в направлении междядерной оси отсутствует (Σ не определено), и вследствие этого расщепления не

¹⁾ Соответственным образом для атомов буквой S обозначается спинное квантовое число, и кроме того, этой же буквой S пользуются как символом для обозначения терма с $L = 0$.

происходит. Σ -состояния будут одиночными, если молекула не вращается. Тем не менее, число $2S+1$ называется мультиплетностью состояния, совершенно независимо от того, будет Λ отлично от нуля или нет, т. е. независимо от того, имеется ли (при отсутствии вращения) действительное расщепление или нет.

На фиг. 91, а показано сложение векторов (векторная диаграмма) для термина $\Lambda=2$, $S=1$, а на фиг. 91, б — расщепление этого термина (который при отсутствии спина был бы одиночным).

Мультиплетность добавляется к символу термина в виде левого верхнего индекса, а значение $\Lambda + \Sigma$ отмечается нижним правым индексом (ср. подобные же обозначения для атомов). Таким образом, в нашем



Фиг. 91. (а) — векторные диаграммы и (б) — диаграммы уровней энергии для состояния ${}^3\Delta$ ($\Lambda=2$, $S=1$).

На диаграмме уровней энергии термина слева изображен без учета взаимодействия Λ и S , а терм справа изображен с учетом взаимодействия.

примере мы имеем дело с термом ${}^3\Delta$, компоненты которого должны обозначаться символами ${}^3\Delta_3$, ${}^3\Delta_2$ и ${}^3\Delta_1$.

В первом достаточно хорошем приближении компоненты мультиплетного термина молекулы лежат на одном и том же расстоянии друг от друга (в отличие от атомов), так как мы имеем здесь явление, вполне аналогичное расщеплению в магнитном поле атомного термина с $L=0$ и $S \neq 0$. Величина расщепления пропорциональна Λ , так как внутреннее магнитное поле пропорционально Λ . Таким образом, в первом приближении энергии компонента термина равна:

$$T_e = T_0 + A \cdot \Lambda \cdot \Sigma, \quad (5.8)$$

где T_0 представляет собой энергию „центра тяжести“ мультиплета, а A — постоянная связи — является мерой взаимодействия между орбитальным и спиновым моментами.

До сих пор, за одним или двумя исключениями, мы рассматривали только синглетные, дублетные и триплетные термы двухатомных молекул. Для синглетных термов ($S=0$) имеем $\Omega = \Lambda$; для дублетных термов ($S=1/2$) имеем $\Omega = \Lambda \pm \frac{1}{2}$; для триплетных термов ($S=1$) имеем $\Omega = \Lambda$ и $\Lambda \pm 1$. Согласно вышесказанному, молекулы с четным числом электронов могут иметь только нечетные мультиплетности (синглетные или триплетные термы), а молекулы с нечетным числом электронов — только четные мультиплетности (дублетные термы). Таким образом, для молекул, так же как и для атомов, имеется чередование мультиплетности, которое всегда подтверждалось наблюдениями.

Как в случае атомов, величина мультиплетного расщепления быстро увеличивается с увеличением числа электронов. Например, для VeH

расщепление первого возбужденного $^2\Pi$ -состояния равно 2 см^{-1} , тогда как для HgH расщепление соответствующего состояния равно 3684 см^{-1} .

В случае молекул имеют место также нормальные и обращенные термы, т. е. термы, для которых компоненты мультиплета лежат в порядке соответствующих значений Ω , и термы, для которых компоненты лежат в обратном порядке.

Спин не изменяет двукратного вырождения термов с $\Lambda \neq 0$. Каждая компонента мультиплета здесь двукратно вырождена (даже те компоненты, для которых $\Omega = 0$, если $\Lambda \neq 0$).

Однако в противоположность термам с $\Omega \neq 0$ это вырождение имеет место только в первом приближении для термов с $\Omega = 0$ и $\Lambda \neq 0$ (например, для термов $^3\Pi_0$). Если принять во внимание взаимодействие электронов, то последнее должно привести к очень малому расщеплению на два терма, которые в приводимом нами примере обозначаются символами $^3\Pi_{0+}$ и $^3\Pi_{0-}$ (см. ниже).

Если $S > \Lambda \neq 0$, то для $\Lambda + \Sigma$ получаем как отрицательные, так и положительные значения. В результате, согласно (5.7), некоторые значения Ω получаются дважды. Однако, согласно (5.8), эти значения Ω соответствуют различным значениям энергии. Для терма $^4\Pi$ получаются, например, значения $\Lambda + \Sigma$, равные $5/2$, $3/2$, $1/2$ и $-1/2$; этим значениям, согласно (5.8), соответствуют четыре равноотстоящих уровня энергии, хотя, согласно (5.7), последние два имеют одинаковое Ω^1 . Таким образом, если $\Lambda \neq 0$, молекулярные состояния всегда имеют полную мультиплетность. В этом отношении молекулы отличаются от атомов. Поэтому лучше было бы пользоваться не $\Lambda + \Sigma$, а Ω как индексом для компонент мультиплета. Впрочем, до сих пор высшие мультиплетности для молекул исследовались очень мало (см. Будо [140], Геймер [292] и Невин [530]).

В предыдущих рассуждениях мы считали, что взаимодействие электронов в молекуле того же типа, как в связи Рассель-Саундерса для атомов, т. е. считали, что связь между орбитальным моментом и спином относительно мала. Однако в случае тяжелых молекул эта связь становится настолько сильной, что квантовые числа Λ и Σ теряют свой смысл как моменты и только Ω сохраняет свое значение (см. ниже).

Свойства симметрии электронных собственных функций. В классификации молекулярных электронных состояний, кроме введенных выше квантовых чисел, большую роль играют свойства симметрии электронных собственных функций. Эти свойства симметрии зависят от свойств симметрии молекулы (но не идентичны им). Мы приведем здесь только результаты (выводы см. у Кронига [31], Ван-дер-Вардена [27] и Гунда [348]).

Для двухатомной молекулы (а также для линейной многоатомной молекулы) всякая плоскость, проходящая через прямую, соединяющую ядра, является плоскостью симметрии. Как показывают квантовомеханические вычисления, следствием этого является следующее свойство электронной собственной функции состояния Σ : при отражении в любой плоскости, проходящей через прямую, соединяющую ядра, собственная функция или остается неизменной, или меняет знак. В первом случае состояние называется состоянием Σ^+ , а во втором случае оно называется состоянием Σ^- .

Такое же различие существует и для термов с $\Omega = 0$, если $\Lambda \neq 0$. Для этих термов всегда имеются две компоненты, которые не точно совпадают (см. выше) и которые обозначаются как 0^+ и 0^- .

Собственные функции состояний Σ (и состояний 0), согласно (5.4), не зависят от φ , а зависят только от относительных азимутов электронов. В случае двух электронов собственная функция, меняющая знак при отражении в любой плоскости, проходящей через междядерную ось (Σ^-), является, например, функцией $\sin\varphi_{12}$, где φ_{12} — угол между

¹) Терм с $\Lambda + \Sigma = +1/2$, так же как терм с $\Lambda + \Sigma = -1/2$, является двукратно вырожденным.

радиус-векторами электронов 1 и 2, тогда как $\cos \varphi_{12}$ представляет собой пример собственной функции, не меняющей знака при таком отражении (Σ^+).

Если оба ядра в молекуле имеют одинаковый заряд (например, $O^{16} O^{16}$, или $O^{16} O^{18}$), то поле, в котором движутся электроны, имеет, кроме оси симметрии, также центр симметрии (или плоскость симметрии, перпендикулярную междиядерной оси); поле не меняется при отражении ядер в этом центре симметрии (средняя точка на междиядерной оси). Для краткости иногда говорят, что молекула имеет в этом случае центр симметрии. Вычисления показывают (см. ниже), что вследствие этой симметрии электронная собственная функция или остается неизменной, или только меняет свой знак при отражении в центре симметрии (т. е. при замене координат всех электронов x_i, y_i, z_i на $-x_i, -y_i, -z_i$). В первом случае мы говорим о четных состояниях, а во втором случае — о нечетных состояниях. Мы будем обозначать четные и нечетные состояния, прибавляя к символу термина индексы g или u . Таким образом, в случае одинаковых ядер имеем термы $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u \dots$. Компоненты одного и того же мультиплета имеют одинаковый характер симметрии.

Надо заметить, что если только ядра имеют одинаковый заряд, то, согласно предыдущему, различие между четными и нечетными электронными уровнями не зависит от того, состоит ли молекула из одинаковых ядер или нет. С некоторой степенью приближения можно считать, что даже электронные собственные функции таких молекул, как CN, для которых ядра отличаются одно от другого только на одну единицу заряда, обладают вышеупомянутым свойством симметрии.

Наличие связи между свойствами симметрии молекулы и свойствами симметрии собственных функций можно показать следующим образом: если мы преобразуем координаты в уравнении Шредингера (1.13), то оно примет вид

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{пр}}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{\text{пр}}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{\text{пр}}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V_{\text{пр}}) \psi_{\text{пр}} = 0, \quad (5.9)$$

где индекс означает преобразованные величины. Если трансформация координат такова, что конфигурация ядер остается неизменной, т. е. если эта операция является симметричной (например, отражение от плоскости, проходящей через междиядерную ось), то это означает, что $V_{\text{пр}} = V$. В этом случае решения уравнения (5.9) должны быть такими же, как решения (1.13), так как эти уравнения имеют совершенно одинаковый вид. Если ψ представляет собой решение (1.13), то $-\psi$ также является решением, и поэтому для данного собственного значения E функция $\psi_{\text{пр}}$ будет равна или ψ , или $-\psi$. Распределение плотности вероятности $|\psi|^2$ электронов соответственно остается неизменным (что и следовало ожидать) для всех возможных симметричных преобразований и имеет такую же симметрию, как конфигурация ядер. Однако предыдущие рассуждения применимы только к невырожденным электронным состояниям (состояниям Σ). В случае вырожденных состояний, $\Delta \neq 0$, может оказаться, что при симметричном преобразовании собственная функция ψ перейдет в одну из функций, принадлежащих к тому же самому собственному значению (но отличную от $-\psi$). Например, при отражении от плоскости, проходящей через междиядерную ось (при котором происходит перемена знака всех азимутальных углов), первая из функций (5.4) переходит во вторую, и наоборот, т. е. собственная функция не остается неизменной или же не изменяется только в смысле перемены знака на обратный. Однако можно легко найти такие линейные комбинации (5.5), которые при отражении или не изменяются или только изменяют свой знак:

$$\begin{aligned} \psi^+ &= \chi e^{i\Delta\varphi} + \bar{\chi} e^{-i\Delta\varphi}, \\ \psi^- &= \chi e^{i\Delta\varphi} - \bar{\chi} e^{-i\Delta\varphi}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Отсюда видно, что если заменим все φ на $-\varphi$, то функция ψ^+ остается неизменной, а ψ^- перейдет в $-\psi^-$. Функции ψ^+ и ψ^- линейно независимы друг от друга и могут поэтому быть использованы вместо (5.4) в качестве двух собственных функций

вырожденного состояния. Все собственные функции этого состояния можно представить следующим образом:

$$\psi = c\psi^+ + d\psi^-, \quad (5.11)$$

где c и d — постоянные.

В соответствии с тем, будет ли собственной функцией ψ^+ или ψ^- , можно различить состояния Π^+ , Π^- , Δ^+ , Δ^- , ..., подобно состояниям Σ^+ и Σ^- , с той лишь разницей, что энергии состояний Π^+ и Π^- (и соответственно и других пар состояний) точно равны друг другу, так что обычно такое различие является излишним. Однако, если принять во внимание влияние вращения молекулы (см. ниже), то окажется, что должно иметь место расщепление не на две компоненты с собственными функциями $\chi e^{i\Lambda\varphi}$ и $\bar{\chi} e^{-i\Lambda\varphi}$, а на две компоненты с собственными функциями ψ^+ и ψ^- , имеющие несколько различные энергии. Согласно (5.10), каждое из состояний Π^+ и Π^- (и соответственно состояния, отвечающие большему Λ) содержит, так сказать, вращения электронов сразу в двух направлениях, так как и $e^{+i\Lambda\varphi}$ и $e^{-i\Lambda\varphi}$ входят как в ψ^+ , так и в ψ^- .

Надо заметить, что при одинаковых ядрах электронные состояния, которые отличаются одно от другого характером отражения собственных функций в начале координат (четные — нечетные), никогда не имеют одинаковой энергии независимо от того, будет ли $\Lambda = 0$ или $\neq 0$, тогда как, согласно предыдущему, состояния, которые отличаются друг от друга только характером отражения от плоскости, проходящей через междядерную ось, имеют различные значения энергии только тогда, когда $\Lambda = 0$ (состояния Σ).

2. СВЯЗЬ ВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОГО ДВИЖЕНИЯ

В разделе 1 мы рассматривали электронное движение совершенно независимо от вращения молекулы и от колебания ядер относительно друг друга, т. е. мы считали ядра неподвижными (система с двумя центрами). Если, однако, одновременно с электронным движением происходят и вращение, и колебание (как это имеет место в действительности для реальных молекул), то все эти движения влияют одно на другое.

Взаимодействие колебательного и электронного движений, конечно, принимается во внимание, если колебательные уровни выбраны в соответствии с потенциальной кривой электронного состояния (см. гл. III, раздел 2), так как эта потенциальная кривая дает зависимость электронной энергии (включая отталкивание ядер) от междядерного расстояния. Взаимодействие вращения и колебания уже рассматривалось в гл. III, раздел 2. Теперь мы должны более подробно рассмотреть влияние вращательного и электронного движений одного на другое, т. е. мы должны определить, какими квантовыми числами мы можем описать вращательные уровни в электронных состояниях различных типов, как будут энергии этих состояний зависеть от этих квантовых чисел и какими свойствами симметрии будут обладать соответствующие собственные функции.

а) Случай связи Гунда

Различные моменты в молекуле — электронный спин, электронный орбитальный момент, момент вращения ядер — образуют результирующий момент, который обозначается буквой J , как и полный момент атома (в обоих случаях ядерный спин не принимается во внимание). Если спин S и орбитальный момент Λ электронов равны нулю, т. е. если мы имеем состояние $^1\Sigma$, то момент вращения ядер идентичен полному моменту J , и мы имеем в этом случае рассмотренный выше простой ротатор. Во всех других случаях мы будем иметь дело с различными типами связи моментов количества движения, которые были впервые разобраны и классифицированы Гундом.

Случай а. Случай а Гунда полностью соответствует тем предположениям, на которых мы основывались при классификации электронных состояний, а именно мы предполагали, что взаимодействие вращения ядер с электронным движением (как с его спином, так и с орбитальным движением) очень слабое, тогда как само электронное движение в очень сильной степени связано с линией, соединяющей ядра. Тогда, даже во вращающейся молекуле, Ω является вполне определенной величиной и образует вместе с моментом вращения ядер N результирующий момент J . Мы имеем здесь точно такой же случай, как тот, который мы рассматривали ранее для симметричного волчка (гл. III, раздел 2), с той только разницей, что теперь вместо Λ мы имеем Ω . На фиг. 92 дана векторная диаграмма для этого случая. J представляет собой вектор, постоянный по величине и направлению. Ω и N вращаются вокруг этого вектора (нута́ция). В то же самое время имеет место прецессия L и S относительно междуядерной оси (см. стр. 156), причем предполагается, что в этом случае прецессия гораздо быстрее, чем нута́ция оси фигуры (оси, перпендикулярной к линии, соединяющей ядра и проходящей через ее середину), частота которой определяется выражением (3.20).

В первом приближении вращательная энергия в этом случае равна (см. Мэлликен [512]):

$$F(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2]. \quad (5.12)$$

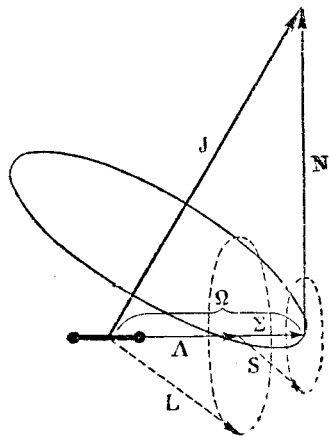
Это выражение совершенно аналогично формуле (3.101) для симметричного волчка с той разницей, что здесь отсутствует член с A , так как величина A для каждого электронного состояния другая и ее можно поэтому включить в выражение электронной энергии.

B_v имеет одно и то же значение для каждой компоненты данного мультиплетного терма за исключением того случая, когда мультиплетное расщепление очень велико. Так как J имеет компоненту Ω в направлении междуядерной оси, то из квантовой теории следует (см. стр. 23), что J имеет целочисленные значения, когда Ω целое число, т. е. при четном количестве электронов (см. раздел 1 этой главы), тогда как при полуцелом Ω , т. е. при нечетном числе электронов, J будет иметь полуцелые значения. Естественно, что J не может быть меньше, чем Ω (см. фиг. 92). Поэтому мы имеем:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (5.13)$$

Уровни с $J < \Omega$ отсутствуют. Так как Ω постоянна для данной компоненты мультиплета, то вращательная энергия, согласно (5.12), практически такая же, как для случая колеблющегося ротатора с той разницей, что некоторые уровни из первых вращательных уровней отсутствуют.

Электронная энергия мультиплетных компонент определяется в первом приближении выражением (5.8). На фиг. 93 приведены в качестве примера вращательные уровни состояний ${}^2\Pi$ и ${}^3\Delta$ со связью случая а. Выпадающие уровни указаны пунктиром. На фиг. 94 дано несколько иное изображение вращательных уровней терма ${}^3\Pi$. Три кривые,

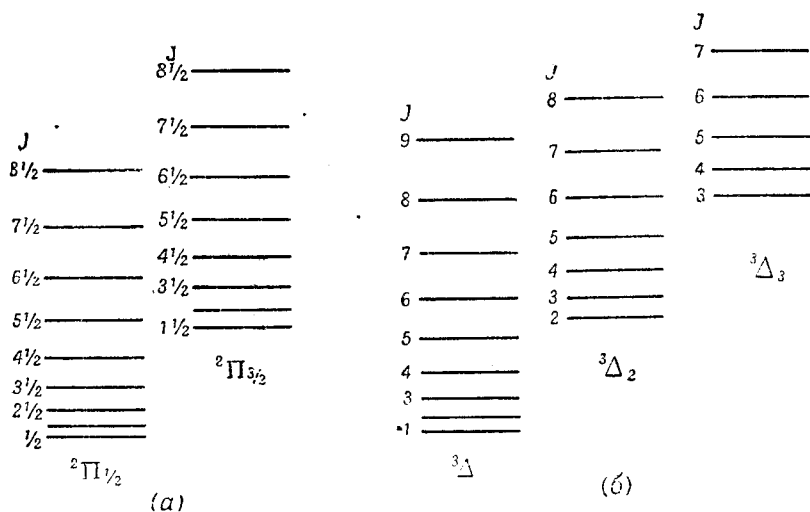


Фиг. 92. Векторная модель для случая Гунда а.

Нута́ция «оси модели» (оси, перпендикулярной к линии, соединяющей ядра и проходящей через ее центр) изображена эллипсом, проведенным сплошной линией; прецессии L и S относительно линии, соединяющей ядра, имеют значительно большую скорость и изображены пунктирными эллипсами.

изображающие вращательные уровни, можно привести к совпадению путем простого вертикального сдвига, если данный случай находится в строгом соответствии со случаем *a* (см., однако, раздел 2).

Случай *b*. Как мы видели выше, при $\Lambda = 0$ и $S \neq 0$ S совсем не связано с междядерной осью. Это значит, что Ω не имеет определенного значения, т. е. теряет свой смысл. Поэтому данный случай не относится к случаю *a*. Иногда, особенно для легких молекул, даже если



Фиг. 93. Первые вращательные уровни состояний ${}^2\Pi$ и ${}^3\Delta$ в случае Гунда *a*. Эффект Λ -удвоения (см. раздел 23) не учитывается.

$\Lambda \neq 0$ S очень слабо связано с междядерной осью. Эта слабая (или нулевая) связь S с междядерной осью характерна для случая *b* Гунда. Здесь Λ (если оно отлично от нуля) образует вместе с N результирующую (подобно Ω и N в случае *a*), которая обозначается через K (см. фиг. 95). Соответствующее квантовое число K может принимать целые значения:

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (5.14)$$

K представляет собой полный момент количества движения за вычетом спина. (В случае $\Lambda = 0$ $K = N$ и K может принимать все целые значения, начиная от 0).

K и S дают результирующую J , представляющую собой полный момент с учетом спина (фиг. 95). Согласно правилам сложения векторов, при данном K возможны следующие значения J :

$$J = (K + S), (K + S - 1), \dots, |K - S|. \quad (5.15)$$

Таким образом, каждый уровень с данным K состоит из $2S + 1$ компонент (за исключением того случая, когда $K < S$); т. е. число компонент равно мультиплетности. Вследствие очень слабой связи между K и S эти компоненты имеют несколько различные энергии. Расщепление увеличивается при увеличении K . Соотношение (5.15) показывает, что J будет опять иметь полуцелые значения для нечетного числа электронов и целые — для четного.

До сих пор, за немногими исключениями, наблюдались только случаи с $S = 1/2$ (дублеты) и $S = 1$ (триплеты). На фиг. 96 дана

диаграмма уровней энергии для состояний $^2\Sigma$ и $^3\Sigma$. Надо заметить, что для состояний Σ ($\Lambda = 0$) самый низкий вращательный уровень ($K=0$) имеет, по (5.15), только одно значение J , а именно $J=S$, что соответствует сказанному выше: подобно состояниям S атомов, мультиплетные состояния Σ являются синглетными, если не принимать во внимание вращения.

Вращательная энергия в случае состояния $^2\Sigma$ определяется теоретически следующими выражениями (см. Мэлликен [512]):

$$F_1(K) = B_v K(K+1) + \frac{\gamma}{2} K,$$

$$F_2(K) = B_v K(K+1) - \frac{\gamma}{2} (K+1), \quad (5.16)$$

где $F_1(K)$ относится к компонентам, имеющим $J=(K+\frac{1}{2})$, а $F_2(K)$ — к компонентам с $J=(K-\frac{1}{2})$; γ представляет собой константу, очень малую по сравнению с B_v . На фиг. 97 графически представлены обе серии термов в зависимости от K . Мы имеем здесь дело с уровнями энергии ротатора; однако каждый уровень расщеплен на две компоненты. Расщепление растёт линейно с увеличением K . Раньше это расщепление называли p -удвоением. Если требуется большая точность, то к (5.16) надо прибавить член $D_v K^2(K+1)^2$, а может быть и члены более высоких степеней (гл. III, раздел 2).

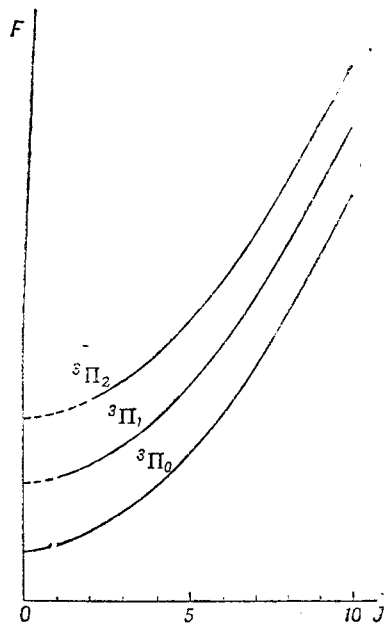
Для состояний $^3\Sigma$ и $^4\Sigma$ получаются более сложные формулы. Они были выведены Крамерсом [420,а] (см. также Мэлликен [512], Хэбб [284], и Шляпп [617], Будо [140]) и Будо и Ковакс [755]). Этих формул мы здесь приводить не будем. В обоих случаях, как и в случае $^2\Sigma$,

формула для простого ротатора справедлива для среднего из всех компонент с одним и тем же K , за исключением самых низких значений K . Если $\Delta \neq 0$, то в (5.16) или в соответствующую формулу для триплетных состояний (см. Мэлликен [512]) надо ввести добавочный член, зависящий от Δ и K .

Для одиночных состояний, конечно, не имеет смысла различать случаи a и b . Для этих состояний $\Delta = 0$ и $K=J$, т. е. мы имеем дело с простым симметричным волчком (см. гл. III, раздел 2). Случаи a и b являются самыми важными из пяти случаев связи по Гунду.

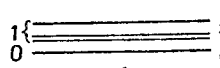
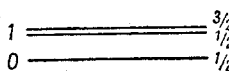
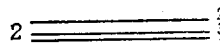
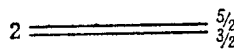
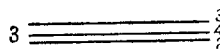
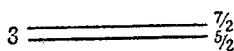
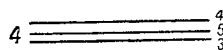
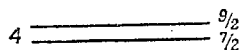
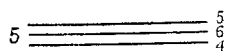
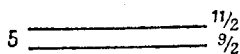
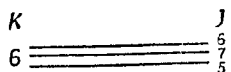
Случай с. Если связь между L и S сильнее, чем связь между L и осью молекулы, то мы имеем так называемый случай c . Он может иметь место для более тяжелых молекул, если мультиплетное расщепление велико. Здесь L и S образуют сперва результирующую J_a , которая пространственно квантуется по отношению к междуядерной оси с постоянной компонентой Ω . Для атомов это соответствует случаю слабого электрического поля (эффект Пашена-Бака отсутствует). В этом случае Δ и Σ не имеют определенного смысла. Ω и ядерное вращение N дают результирующую J . Формула для вращательных уровней такая же, как для случая a , а именно (5.12). На фиг. 98 изображена векторная диаграмма для этого случая связи.

Мэлликен [513] различает несколько частных случаев c , которые мы здесь не рассматриваем.



Фиг. 94. Вращательные уровни состояния 3P в случае Гунда a .

Только сплошные участки кривых соответствуют вращательным уровням, имеющим место в действительности. Δ -удвоение не учитывается (см. фиг. 100).

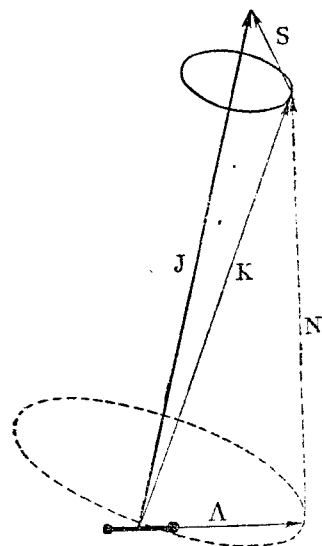
$^2\Sigma$ $^3\Sigma$ 

(a)

(б)

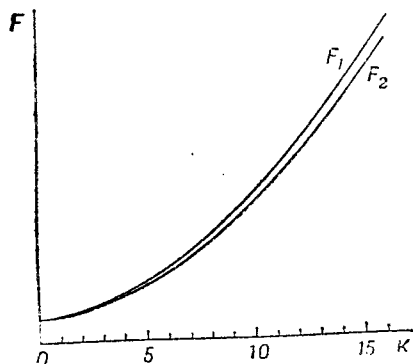
Фиг. 96. Первые вращательные уровни:

(a) — состояния $^2\Sigma$; (б) — состояния $^3\Sigma$. Отметим, что для состояний $^3\Sigma$ при данном значении K , уровни не лежат в порядке соответствующих им значений J . Дублетное или триплетное расщепление изображено в масштабе, во много раз превосходящем масштаб расстояний между уровнями с различным K .

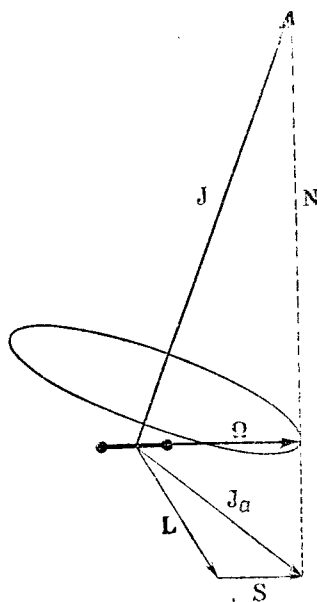


Фиг. 95. Векторная диаграмма в случае Гунда b.

Нутация "оси фигуры" (пунктирный эллипс) происходит быстрее, чем прецессии K и S относительно J (сплошной эллипс).

Фиг. 97. Вращательные уровни состояния $^2\Sigma$ в функции K .

Дублетное расщепление сильно преувеличено.



Фиг. 98. Векторная модель для случая Гунда c. Эллипсы, отвечающие прецессии L и S относительно J_a и прецессии J_a относительно линии, соединяющей ядра, здесь не указаны.

Случай *d*. Может оказаться, что момент L будет слабее связан с междуядерной осью, чем с осью вращения молекулы. Тогда квантуется момент N вращения ядер. В этом случае он обозначается через R , причем соответствующее квантовое число принимает целые значения: $R=0, 1, 2, \dots$. Моменты R и L дают результирующую (фиг. 99), которая опять обозначается через K , так как она представляет собой полный момент за вычетом спина. Для данного R квантовое число K может принимать значения:

$$K = (R + L), (R + L - 1), (R + L - 2), \dots, |R - L|. \quad (5.17)$$

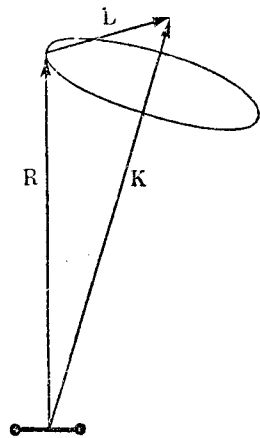
Таким образом, для каждого R , кроме $R < L$, имеется $2L + 1$ различных значений K . K и S дают результирующую J таким же образом, как в случае *b*. Практически, однако, в случае *d* связь между K и S так мала, что S и, следовательно, J можно пренебречь и пользоваться только K .

Вращательная энергия в этом случае выражается в первом приближении формулой

$$F(R) = B_v R(R + 1). \quad (5.18)$$

Каждый из термов, выражающихся этой формулой, расщепляется на $2L + 1$ близких компонент, каждая из которых, строго говоря, в свою очередь, расщепляется на $2S + 1$ компоненту. Мы не будем приводить здесь сложных формул для этих расщеплений (см. Вейцель [33]).

Случай *e*. Теоретически можно также представить себе случай, когда связь между L и S больше, чем между L и осью вращения, в то время как связь между L и междуядерной осью ничтожно мала. Мы не будем обсуждать этот случай, так как он в действительности не встречается (см. Мэлликен [512] и Вейцель [33]).



Фиг. 99. Векторная модель для случая Гунда *d*. Сложение K и L , дающее в результате J , здесь не показано, так как оно не имеет практического значения.

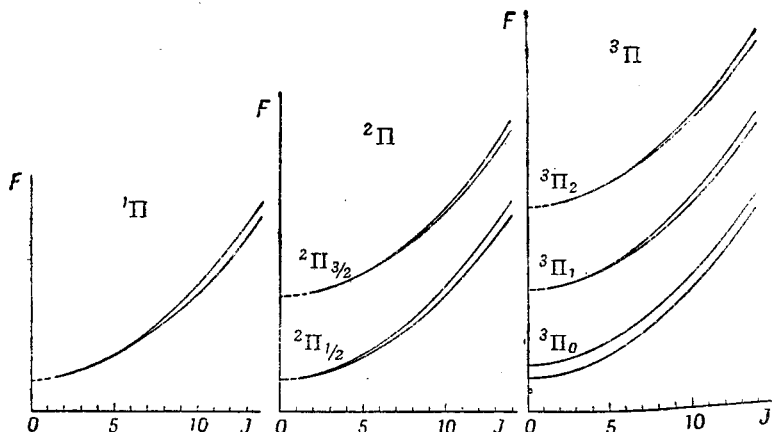
б) Явления разрыва связи

Случаи связи по Гунду представляют собой идеальные предельные случаи. Эти случаи воспроизводят в хорошем приближении наблюдаемые спектры. Однако мы часто наблюдаем на опыте небольшие отклонения от этих случаев, а реже встречаются также и значительные отклонения. Причина этих отклонений заключается в том, что те взаимодействия, которыми мы пренебрегаем или которые считали малыми при рассмотрении идеальных типов связи, в действительности имеют заметную величину, а также в том, что относительная величина взаимодействия меняется с вращением. Поэтому иногда при усилении вращения происходит переход от одного типа связи к другому. Это явление называется разрывом связи.

Λ -удвоение. Взаимодействие между вращением ядер и L , которым мы пренебрегаем при рассмотрении случаев связи *a* и *b*, приводит к расщеплению на две компоненты для каждого значения J в состояниях с $\Lambda \neq 0$, которые являются двукратно вырожденными при отсутствии вращения ¹⁾. Вообще говоря, это расщепление увеличивается с увеличением вращения, т. е. с увеличением J . Оно имеет место для всех состояний с $\Lambda \neq 0$ и называется Λ -удвоением. Такое расщепление показано на диаграмме уровней энергии (фиг. 58, *b*) и относится к состоянию ¹П. Две имеющие несколько отличные энергии компоненты, на которые расщепляется уровень обычного ротатора, имеют одно и то же значение J , отличаясь, таким образом, от тех двух компонент, на которые расщепляется каждый вращательный уровень ²Σ и для которых расщепление также растёт с увеличением вращений (см. фиг. 96, *a*).

¹⁾ Вырождение, наблюдающееся в атомных системах, обычно устраняется внешними или внутренними возмущениями (внешним электрическим или магнитным полем, или внутренними взаимодействиями).

Для мультиплетных состояний вращательные уровни каждой компоненты мультиплета, включая те, для которых $\Omega = 0$, расщепляются еще на две компоненты. Поведение вращательных термов для состояний $^1\Pi$, $^2\Pi$ и $^3\Pi$ показано на фиг. 100. Величина Δ -расщепления на фиг. 100 сильно преувеличена. Обычно эта величина составляет только дробную долю 1 см^{-1} . Лишь в особых случаях и для больших значений J она достигает нескольких см^{-1} . Расщепление оказывается наибольшим для термов с наименьшим Ω (см. фиг. 100). В частности для $\Omega = 0$ (в случае состояния $^1\Pi$) оно относительно велико даже для малых J и почти не зависит от J в противоположность другим термам. Состояния $^1\Delta$, $^2\Delta$ и $^3\Delta$ ведут себя подобно состояниям $^1\Pi$, $^2\Pi$ и $^3\Pi$ (фиг. 100) с той разницей, что расщепления значительно меньше.



Фиг. 100. Δ -удвоение для первых вращательных уровней $^1\Pi$, $^2\Pi$, $^3\Pi$.
Участки кривой, соответствующие отсутствующим уровням, проведены пунктиром.
Величина Δ -расщепления значительно преувеличена.

По Мэлликену [513] две слегка отличающиеся серии вращательных термов состояний с $\Lambda \neq 0$ обычно обозначаются индексами c и d (в более ранней литературе они обозначались индексами a и b). Например, терм Π имеет компоненты Π_c и Π_d . Величины $F(J)$ также обозначаются соответствующими индексами: $F_c(J)$ и $F_d(J)$.

Надо остерегаться следующей ошибки: нельзя считать, что подуровни c соответствуют одной ориентации электронного момента вдоль линии, соединяющей ядра, а уровни d — другой. Электронные собственные функции уровней c , так же как и электронные собственные функции уровней d , являются комбинациями собственных функций, соответствующих двум направлениям вращения (см. стр. 161).

Крсинг [421] и Ван-Флек [678], [679] показали, что если принять во внимание взаимодействие вращения с электронным движением, то формула для серии вращательных уровней, принадлежащих к состоянию с $\Lambda \neq 0$, имеет следующий вид [(если опустить члены, не зависящие от J):

$$F_i(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + \dots + \Phi_i(J), \quad (5.19)$$

где индекс i заменяет c или d .

В большинстве случаев $\Phi_i(J)$ — очень малая поправка, которую можно представить следующим образом:

$$\Phi_i(J) = k_i + \delta_i J(J+1) + \mu_i J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (5.20)$$

где $\mu_i \ll \delta_i$; k_i имеют тот же порядок величины, что и δ_i .

Отсюда следует, что мы можем также написать, пренебрегая k_i :

$$F_i(J) = B_v^i J(J+1) + D_v^i J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (5.21)$$

где B_v^i и D_v^i — эффективные значения B и D , связанные с истинными значениями B и D следующим образом:

$$B_v^i = B_v + \delta_i, \quad (5.22)$$

$$D_v^i = D_v + \mu_i.$$

Следовательно, вращательные уровни s или d можно представить точно таким же образом, как и раньше [формула (4.18)], что подтверждается экспериментом. Однако физический смысл эффективных значений B и D уже не совсем совпадает с прежним.

Для состояний ${}^1\Pi$ или мультиплетных состояний Π , принадлежащих к случаю связи b (в последнем случае J надо заменить на K), вычисление показывает, что $\delta_d - \delta_c$ имеет тот же порядок величины, что и δ_i . Поэтому $(\mu_d - \mu_c) J^2(J+1)^2$ можно пренебречь по сравнению с $(\delta_d - \delta_c) J(J+1)$, и в первом достаточно хорошем приближении Λ -расщепление будет равно:

$$\Delta v_{dc}(J) = F_d(J) - F_c(J) = qJ(J+1), \quad (5.23)$$

где

$$q = B_v^d - B_v^c = \delta_d - \delta_c. \quad (5.24)$$

Таким образом, в противоположность спиновому расщеплению для термов ${}^2\Sigma$, Λ -расщепление растет по квадратичному закону с ростом вращательного квантового числа.

Вычисление показывает, что для состояний ${}^1\Delta$ и мультиплетных Δ -состояний в случае b $\delta_d \approx \delta_c$. В результате, согласно (5.19), (5.20) и (5.21), расщепление пропорционально $J^2(J+1)^2$, причем коэффициент пропорциональности много меньше, чем δ . Это означает, что для Δ -состояния при не очень больших значениях J Λ -удвоение ничтожно мало.

Эффективные значения B , B_v^c и B_v^d получаются из эмпирических данных. Истинные значения B_v (знание которых необходимо для вычисления момента инерции и междуядерного расстояния) можно получить из этих эффективных значений только в том случае, если известны δ_d и δ_c , тогда как эмпирически можно определить только $q = \delta_d - \delta_c$. Лишь в благоприятных случаях величины δ_d и δ_c можно получить на основе теоретических формул. К счастью, всегда оказывалось, что эти величины очень малы по сравнению с B и имеют в действительности порядок величины $B^d - B^c$ (т. е. примерно порядок величины $10^{-3}B$ или даже меньше). На практике средним значением B_v^d и B_v^c пользуются как приближенным значением истинной величины B_v . Заметим, что в общем случае член $\Phi(J)$ надо также прибавить к обычной формуле для вращательных уровней состояний Σ . Добавление $\Phi(J)$ приводит к тому, что при некоторых обстоятельствах и для состояний Σ найденное экспериментально значение B представляет собой только эффективное значение, которое несколько отличается от истинного значения B . Отклонение, т. е. величина $\Phi(J)$, тем больше (как для Σ , так и для Π , Δ и других состояний), чем ближе к рассматриваемому состоянию лежат другие электронные состояния.

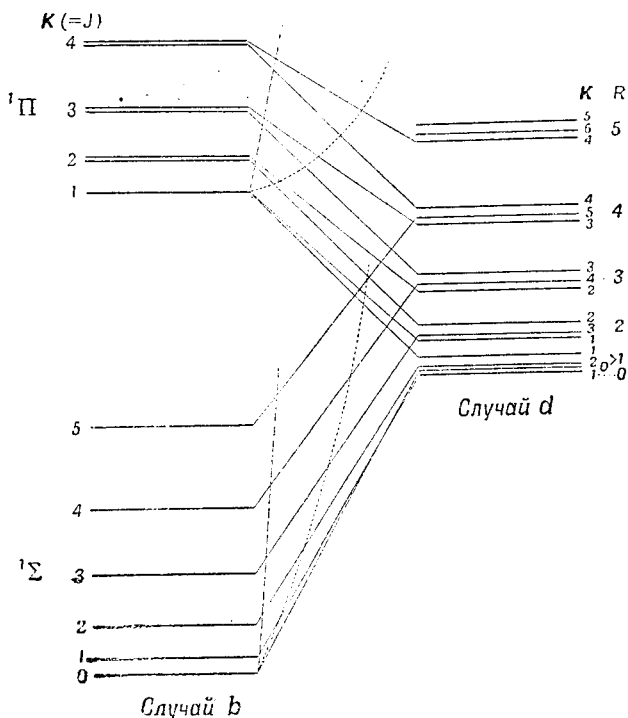
Для мультиплетных состояний, относящихся к случаю a (большое мультиплетное расщепление) изменение Λ -удвоения различно для различных компонент мультиплетта. Для состояний Π величина Λ -расщепления компоненты ${}^2\Pi_{1/2}$ меняется линейно с изменением J , тогда как для компоненты ${}^2\Pi_{3/2}$ она меняется пропорционально третьей степени J и для малых J очень мало по сравнению с Λ -расщеплением компоненты ${}^2\Pi_{1/2}$. Как упоминалось выше, для состояний Π Λ -расщепление компоненты ${}^3\Pi_0$ относительно велико даже для малых J и в первом приближении не зависит от J . Для компоненты ${}^3\Pi_1$ Λ -расщепление меняется примерно так же, как и в случае термина ${}^1\Pi$, т. е. его изменение пропорционально $J(J+1)$, а для компоненты ${}^3\Pi_2$ расщепление пропорционально $J^2(J+1)^2$, и для не слишком больших J это расщепление много меньше, чем расщепление двух других компонент триплетта (см. фиг. 100).

Подробное рассмотрение Λ -удвоения, а также промежуточных случаев можно найти в статье Мэлликена и Кристи [523]. До настоящего времени полный анализ Λ -удвоения был произведен только для относительно небольшого числа молекул.

Переход от случая b к случаю d (случай разрыва связи L). Λ -удвоение можно рассматривать как начало постепенного перехода связи в молекуле от случая a или случая b к случаю d . Рассмотрим теперь полный переход, но только от случая b к случаю d , так как этот переход является единственным, наблюдающимся на практике (например, для некоторых электронных состояний H_2 и He_2). Для этих молекул сравнительно часто случается, что взаимодействие между орбитальным моментом L и междуядерной осью

так мало, что для высоких вращательных уровней его перевешивает взаимодействие с осью вращения (случай *d*). При отсутствии вращения имеется $L + 1$ терм с различным Λ для данного значения L , из которых термы с $\Lambda \neq 0$ дважды вырождены, а при наличии сильного вращения (случай *d*) имеет место расщепление на $2L + 1$ компоненту, т. е. вырождение отсутствует. Поэтому очевидно, что при переходе к случаю *d* должны иметь место расщепление уровней, вырожденных по отношению друг к другу, т. е. должно иметь место Λ -удвоение.

На фиг. 101 приведены в виде примера первые вращательные уровни для случая $L = 1$; слева — для случая *b* (сильная связь L с междуядерной осью), а справа — для случая *d* (исчезающая связь с междуядерной осью). Если теперь мы представим себе,



Фиг. 101. Переход от случая *b* к случаю *d* для низших вращательных уровней состояния $L = 1$.

Величина взаимодействия между L и междуядерной осью уменьшается слева направо.

исходя из случая *b*, что эта связь постепенно уменьшается (например, вследствие уменьшения расстояния между ядрами в молекуле), то левые вращательные уровни должны постепенно переходить в правые вращательные уровни, причем это должно происходить таким образом, что K , которое в настоящем случае равно полному моменту J , остается неизменным для данного уровня и что, кроме того, уровни с равным K не пересекаются друг с другом (см. раздел 4). Таким путем мы получаем соединительные линии, изображенные на фиг. 101, которые схематически воспроизводят поведение уровней при изменении условий связи. Мы видим, как в состоянии 1Π уровни расщепляются, причем степень разрыва связи растет (Λ -удвоение); наконец, уровни переходят в два уровня с различными R (но с одним и тем же K). На практике, конечно, связь не изменится для какого-либо определенного уровня, а меняется лишь при переходе от данного уровня к соседним, приближаясь к случаю связи *d* для более высоких вращательных уровней. Это изменение связи при переходе от одного уровня к другому показано на фиг. 101 пунктирными линиями для случая слабого нарушения связи и линиями, проведенными точечным пунктиром, для случая сильного нарушения связи. Точки пересечения этих кривых с соединительными линиями, проведенными между правыми и левыми уровнями, приблизительно дают положения вращательных уровней. Из рассмотрения пунктирных кривых можно непосредственно видеть, как возникает Λ -удвоение и как проявляется различие между эффективным и истинным значением B (это различие на фиг. 101 много больше, чем это имеет место обычно в практических случаях). Кривые, проведенные

точечным пунктиром, показывают, что в случае сильного разрыва связи происходит совершенно аномальное изменение положения вращательных уровней, особенно в состоянии ${}^1\Pi$. Такие аномальные серии вращательных термов наблюдались в некоторых случаях для H_2 и He_2 и были подробно рассмотрены Вейцелем, Дикке, Ричардсоном и др. (см. [33] и [47]). Для других молекул такие случаи до сих пор не наблюдались.

Разрыв связи L позволяет определить значение L для рассматриваемых электронных состояний. Так как для сильного вращения число компонент термина с некоторым R равно $2L+1$, то квантовое число L можно получить просто путем подсчета числа компонент.

Как показано на фиг. 101, в случае полного разрыва связи для данного R должно наблюдаться следующее: уровни с различным K расположены не по порядку значений K , но уровни, для которых значения $|K-R|$ совпадают, лежат рядом друг с другом. Причина этого заключается в том, что здесь связь совершенно другого рода, чем связь между L и S в атоме. Связь между L и R объясняется главным образом жирокопическими силами или их квантовомеханическими аналогами, а не магнитными силами (как в случае связи между L и S); если магнитные силы и играют роль, то лишь очень незначительную.

Переход от случая a к случаю b (разрыв спиновой связи). В то время как мультиплетные состояния Σ всегда относятся к случаю связи b , для состояний Π , Δ , ... часто имеют место случаи, промежуточные между a и b . В большинстве случаев (кроме H_2 , He_2 и некоторых водородных соединений) при отсутствии вращения или при очень слабом вращении имеет место случай a , т. е. S так связано с Λ , что результирующая Q имеет определенное значение. Если, однако, мультиплетное расщепление не слишком велико, то при увеличении J скорость вращения молекулы постепенно становится сравнимой со скоростью прецессии S вокруг Λ (см. фиг. 92), и наконец, при дальнейшем увеличении J влияние молекулярного вращения становится доминирующим. Вследствие этого S теряет связь с молекулярной осью и образует с K (результирующей Λ и N) полный момент J согласно случаю a . Этот процесс называется разрывом спиновой связи.

При сильном вращении (случай b) мы имеем лишь незначительное расщепление уровней с данным K , тогда как при слабом вращении (случай a) расщепление гораздо больше. На фиг. 102, a в качестве иллюстрации показано изменение значений вращательных термов в состоянии ${}^2\Pi$ молекулы CN , причем из наблюдаемых значений термов вычтена величина $BK(K+1)$ (при этом берется среднее значение B). Мы должны, однако, помнить, что при слабом вращении момент K не имеет определенных значения, так как S связано с молекулярной осью. Несмотря на это, мы можем, по крайней мере формально, приписать всем уровням определенные значения K (для дублетных термов $K = J \pm \frac{1}{2}$), если мы распространим нумерацию, справедливую для больших значений K (когда она имеет определенный физический смысл), на малые K .

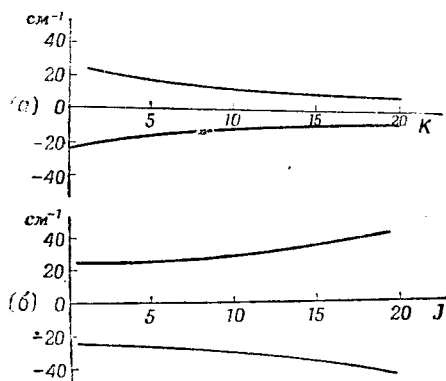
Фиг. 103, подобно фиг. 102, a , иллюстрирует поведение компонент состояния $B^3\Pi$ молекулы N_2 . Мы имеем здесь пример триплетного состояния, которое меняется, переходя от случая a к случаю b . Состояния Δ ведут себя подобным же образом, но до сих пор они исследовались очень мало.

Значения вращательных термов компонент дублетных состояний были вычислены теоретически Хиллом и Ван-Флемом [323] для любой степени связи между S и Λ . Их результат следующий:

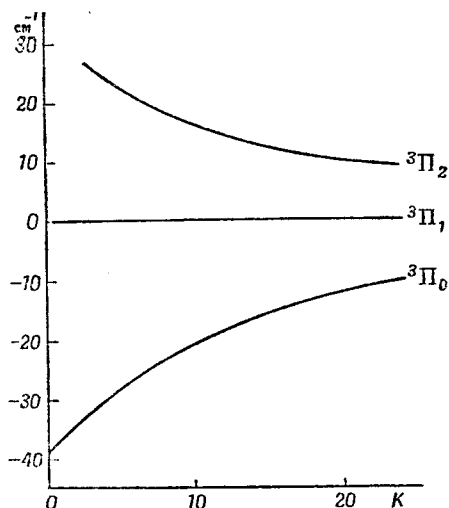
$$\begin{aligned} F_1(J) &= B_v \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right\}, \\ F_2(J) &= B_v \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4) \Lambda^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Здесь $Y = A/B_v$, где A — постоянная связи в (5.8) — является мерой прочности связи между спином S и орбитальным моментом Δ ; $F_1(J)$ — серия термов, которую образуют в случае сильного вращения уровни с $J = K + \frac{1}{2}$, тогда как $F_2(J)$ представляет собой серию термов, отвечающую $J = K - \frac{1}{2}$.

Из (5.25) можно видеть (подставляя $K + \frac{1}{2}$ и $K - \frac{1}{2}$ соответственно), что при достаточно малом J значения термов F_1 и F_2 почти равны для одного и того же значения K , т. е. мы имеем дело со случаем b . Чем меньше значение Y (и, следовательно, A).



Фиг. 102. Дублетное расщепление состояния ${}^2\Pi$ ($v=0$) молекулы CN: (a) — как функция K ; (b) — как функция J .



Фиг. 103. Триплетное расщепление в состоянии 3Π ($v=6$) молекулы N_2 , как функция K .

Три кривые представляют собой три компоненты триплета ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$, ${}^3\Pi_0$. Средняя компонента произвольно принимается за постоянную, тогда как в действительности она определяется выражением $BK(K+1)$.

тем меньше значения K , для которых это справедливо; или, другими словами, переход от случая a к случаю b имеет место при таких значениях K , которые тем меньше, чем меньше дублетное расщепление в состоянии, соответствующем отсутствию вращения.

Подобные же формулы, только более сложные, применяются для триплетных и квартетных состояний. Для первого случая эти формулы были выведены Будо [139] (см. также Чэллакомб и Алми [162]), а для последнего случая — Брандтом [124] и Будо [140] (см. также Нэвин [530]).

Для слабого спинового нарушения связи (большое A) мы можем также пользоваться формулой:

$$F(J) = B_{\text{эф}} J(J+1)$$

вместо формулы (5.25) или соответствующей формулы для триплетных и квартетных состояний, где эффективное B не совсем одинаково для различных мультиплетных компонент. Согласно Мэлликену [513], для дублетных состояний имеем:

$$B_{\text{эф}} = B \left(1 \pm \frac{B}{A\Delta} + \dots \right), \quad (5.26)$$

а для триплетных состояний:

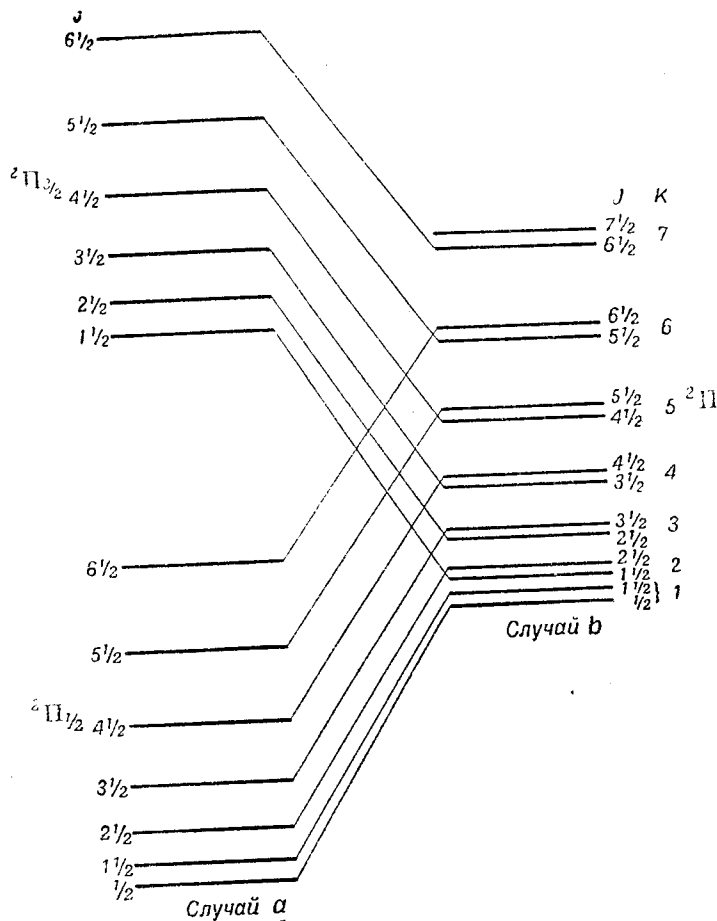
$$\text{для } \Sigma = 0, \quad B_{\text{эф}} = B,$$

$$\text{для } \Sigma = \pm 1, \quad B_{\text{эф}} = B \left(1 \pm \frac{2B}{A\Delta} + \dots \right). \quad (5.27)$$

Можно видеть, что средняя компонента триплетного состояния приближенно дает истинное значение B .

При любой степени разрыва спиновой связи средняя величина для двух или трех компонент с равным J в точности следует простой формуле $F(J) = BJ(J+1)$ с истинным значением B (если пренебречь Λ -удвоением).

На фиг. 104 представлен переход от случая a к случаю b с помощью диаграммы уровней энергии для состояния $^2\Pi$. Из этой диаграммы мы видим, почему уровни с одинаковым K сближаются с увеличением разрыва связи. Однако в то же самое время



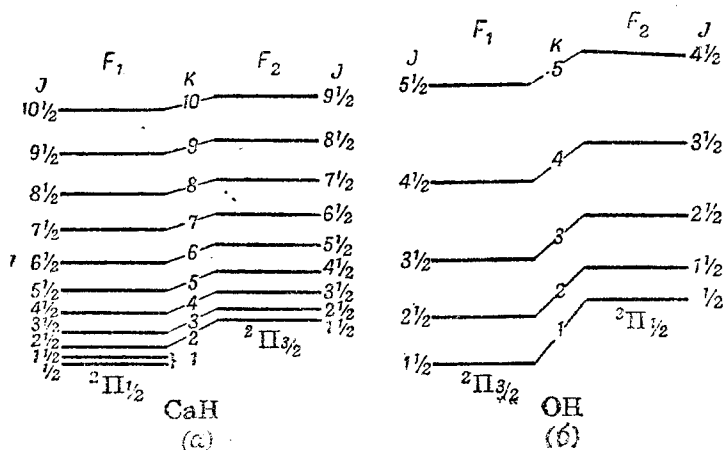
Фиг. 104. Переход состояния $^2\Pi$ от случая Гунда а к случаю Гунда б.

видим, что уровни с одинаковым J удаляются друг от друга при увеличении J (т. е. при увеличении разрыва связи), так как они принадлежат к различным значениям K и так как расстояния между соседними уровнями в правой части диаграммы растут с увеличением K . Поэтому, если построить кривую зависимости величины расщепления от J (а не от K), то получим фиг. 102, б вместо фиг. 102, а (см. также фиг. 105).

На фиг. 105 приведены первые наблюдаемые вращательные уровни нормального состояния $^2\Pi$ молекулы CaH и обращенного нормального состояния $^2\Pi$ молекулы OH , причем уровни с равным K соединены наклонными прямыми линиями. В обоих случаях, уровни F_2 лежат выше, чем F_1 . Уровни F_2 лежат ниже, чем F_1 , только в том случае, когда A/B лежит между 0 и 4. При малых J F_1 образуют состояние $^2\Pi_{1/2}$ для OH и состояние $^2\Pi_{1/2}$ для CaH . Для CaH два самых низких уровня состояния $^2\Pi_{1/2}$ формально

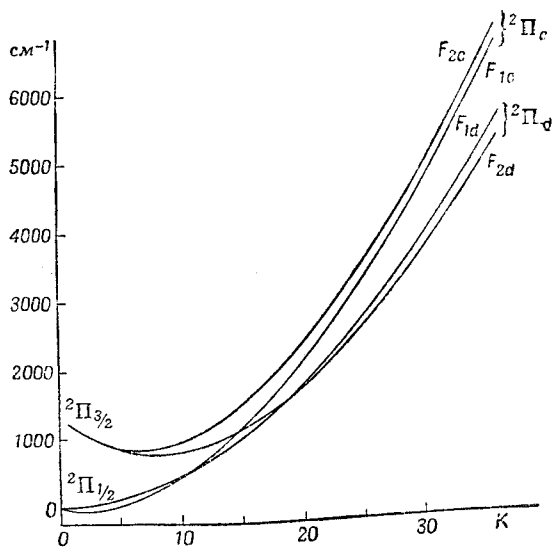
имеют $K = 1$, тогда как для всех остальных значений K уровни с $J = K - \frac{1}{2}$ принадлежат к $^2\Pi_{3/2}$ (F_2), а два низших уровня $J = K + \frac{1}{2}$ принадлежат к $^2\Pi_{1/2}$ (F_1).

Состояния $^3\Pi$ ведут себя подобным же образом. При высоких значениях J и в сильном разрыве спиновой связи уровни с равными K лежат близко один от другого в обратном порядке значений J (подобно тому, как это имеет место в дублетных состояниях), т. е. уровень с $J=K-1$ лежит выше, чем уровень с $J=K$, а последний выше, чем



Фиг. 105. Нижние вращательные уровни (a) состояния $^2\Pi$ молекулы CaH и (b) основного состояния $^2\Pi$ молекулы OH.

Δ -расщепление не показано; оно настолько мало, что им можно пренебречь.



Фиг. 106. Спиновое удвоение и Δ -удвоение для состояния $^2\Pi$ молекулы CaH (по Мэлликену и Кристи [523]).

Ординаты дают значения энергии для компоненты F_{1d} . Расстояния других компонент F_{1c} , F_{2c} и F_{2d} от первой компоненты увеличены в двадцать раз.

уровень с $J=K+1$ независимо от того, является ли при малых J состояние $^3\Pi$ нормальным или обращенным (см. Мэлликен [513] и Джевонс [34]). Данные о квартетных состояниях можно найти у Брандта [124].

До сих пор, рассматривая разрыв спиновой связи, мы пренебрегали Δ -удвоением (т. е. начинающимся разрывом связи L), которое имеет место одновременно и также растет с увеличением энергии вращения. Во многих случаях мы с полным правом можем так поступить, по крайней мере, приближенно. Однако имеют место и такие случаи,

когда оба вида разрыва связи имеют сравнимую величину. Так, например, на фиг. 106 даны вращательные уровни состояния $^2\Pi$ молекулы CaH как функции K . Мы видим, что для большого K Δ -расщепление больше, чем спиновое. Мы не будем рассматривать сложные формулы, соответствующие таким случаям (см. Ван-Флек [678] и Хэбб [284]). Подробное рассмотрение этого вопроса дано Мэлликеном и Кристи [523].

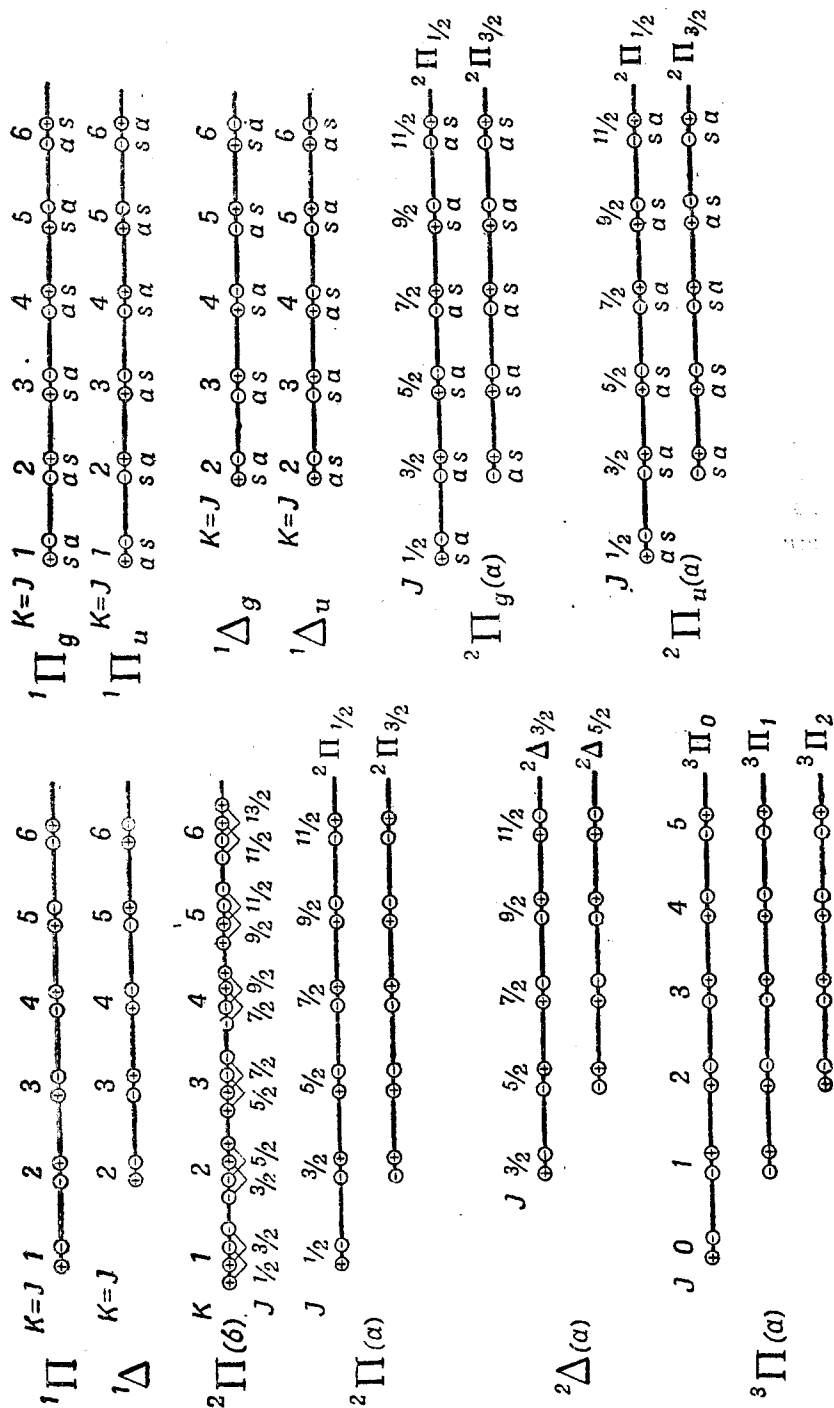
с) Свойства симметрии вращательных уровней

Свойства симметрии вращательных уровней, о которых говорилось в гл. III, разделе 2, определяются, как мы упоминали, симметрией собственных электронных функций. Теперь, когда мы познакомились с различного рода электронными собственными функциями, мы можем рассмотреть этот вопрос более подробно.

Состояния Σ . Более подробное рассмотрение (см. ниже) показывает, что для состояний Σ^+ вращательные уровни с четным номером положительны, а с нечетным номером — отрицательны, тогда как для состояний Σ^- четные уровни отрицательны, а нечетные — положительны. Для мультиплетных состояний Σ уровни будут положительными или отрицательными в зависимости от того, будет ли K (не J) четным или нечетным (см. Вигнер и Витмер [712]). Свойства симметрии состояний $^1\Sigma^+$, $^2\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$ и $^1\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$ схематически представлены фиг. 107, а. Соседние вращательные уровни обозначены через $\oplus$ или $\ominus$. Расстояние между соседними линиями на фиг. 107 даны не в масштабе.

Молекулярный терм называется положительным или отрицательным (см. гл. III, раздел 2) в соответствии с тем, остается ли полная собственная функция неизменной или меняет свой знак при инверсии всех частиц (включая ядра) в начале координат. Колебательные и вращательные собственные функции $\psi_{\text{кол}}$ и $\psi_{\text{вр}}$ зависят только от координат ядер. Согласно нашим предыдущим рассуждениям, $\psi_{\text{вр}}$ остается неизменным или меняет свой знак при инверсии в зависимости от того, будет ли J (или K) четным или нечетным. Колебательная собственная функция $\psi_{\text{кол}}$ остается при инверсии неизменной, так как она зависит только от величины междуядерного расстояния. Чтобы видеть, как ведет себя при инверсии электронная собственная функция $\psi_{\text{эл}}$, мы должны принять во внимание тот факт, что инверсия эквивалентна вращению молекулы на 180° вокруг оси, перпендикулярной к междуядерной оси, сопровождаемому отражением в плоскости, перпендикулярной к этой оси вращения и проходящей через междуядерную ось. Первая операция не влияет на $\psi_{\text{эл}}$, так как $\psi_{\text{эл}}$ зависит только от координат электронов по отношению к ядрам (так же как и от междуядерного расстояния), тогда как при второй операции (которая воздействует только на электроны) $\psi_{\text{эл}}$ остается неизменной для состояний Σ^+ и меняет свой знак для состояний Σ^- (см. определение состояний Σ^+ и Σ^- , стр. 160); таким образом, $\psi_{\text{эл}}$ при инверсии остается неизменной или меняет знак в зависимости от того, является ли электронное состояние состоянием Σ^+ или состоянием Σ^- . Из этих рассуждений следует, что полная собственная функция $\psi = \psi_{\text{эл}}\psi_{\text{кол}}\psi_{\text{вр}}$ для состояния Σ^+ остается неизменной или меняет свой знак при инверсии, т. е. вращательный уровень состояния Σ^+ положителен или отрицателен в зависимости от того, четным или нечетным будет вращательное квантовое число; для состояний Σ^- будет иметь место обратная зависимость.

Если ядра одинаковы, то положительные вращательные уровни молекулы симметричны, а отрицательные — антисимметричны для четных электронных состояний (например, Σ_g), и отрицательные — симметричны, а положительные — антисимметричны для нечетных состояний (например, Σ_u). Эти свойства иллюстрируются фиг. 107, б для состояний $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^-$ и $^1\Sigma_u^-$. Мультиплетные состояния Σ^- ведут себя аналогичным образом.



(б)

(а)

Фиг. 108. Свойства симметрии вращательных уровней состояний Π и Δ :
(а) — для разных ядер; (б) — для одинаковых ядер.

Обмен ядрами можно осуществить, если сначала произвести инверсию всех частиц, а затем, вторично, только одних электронов. При первой операции собственная функция для положительных термов остается неизменной, а для отрицательных меняет знак. При второй операции собственная функция остается неизменной для четных электронных состояний (см. стр. 161) и меняет знак для нечетных состояний. Таким путем и получается вышеприведенное правило.

Состояния $\Pi, \Delta, \dots$ Для состояний $\Pi, \Delta, \dots$ при отсутствии вращения имеет место двукратное вырождение, которое устраняется при учете энергии вращения. Подробное исследование показывает (см. Вигнер и Витмер [712]), что одна компонента всегда положительна, а другая всегда отрицательна: а именно положительной поочередно является то верхняя, то нижняя компонента состояний $^1\Pi$ и $^1\Delta$, как это показано на фиг. 108, а. Здесь же можно усмотреть, какой смысл имеют прежние обозначения c и d для компонент Λ -удвоения. Как и для состояний Σ в обеих сериях (c и d) положительные и отрицательные уровни чередуются между собой. Одна из серий ведет себя подобно состоянию Σ^+ , и поэтому ее можно обозначить через Π^+ (или Δ^+); другая ведет себя подобно состоянию Σ^- , и может поэтому обозначаться через Π^- или (Δ^-) .

Так как знаками $+$ или $-$ не всегда удобно пользоваться в качестве индексов, то мы будем в дальнейшем пользоваться индексом c для Π^+ , Δ^+ ... и индексом d для Π^- , Δ^- ..., таким образом, например, $F_c(J)$ относится к Π^+ . Надо заметить, что Мэлликен [513] пользуется другой системой обозначений.

Электронные собственные функции двух Λ -компонент Π^+ и Π^- (или Π_c и Π_d) в первом приближении определяются выражением (5.10), даже если учитывать расщепление. Какая серия термов лежит выше, Π^+ или Π^- (и соответственно Δ^+ или Δ^-), зависит от положения соседних электронных состояний (см. Ван-Флек [678] и Мэлликен и Кристи [523]).

Мультиплетные состояния с $\Lambda > 0$ ведут себя подобным же образом. На фиг. 108 в качестве примера показаны свойства симметрии вращательных уровней состояний $^2\Pi$, $^2\Delta$ и $^3\Pi$ для случая a и состояние $^2\Pi$ для случая b . Другие состояния в случае b ведут себя соответственным образом. Если ядра одинаковы, то мы опять должны различать четные и нечетные состояния. Как и прежде, для четных электронных состояний положительные уровни симметричны, а отрицательные — антисимметричны, а для нечетных электронных состояний имеет место обратное соотношение. Фиг. 108, б иллюстрирует эти соотношения для состояний $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $^1\Delta_u$, $^2\Pi_g$ и $^2\Pi_u$. Другие термы ведут себя подобным же образом.

3. ТИПЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

а) Правила отбора

Чтобы определить квантовые числа и свойства симметрии, о которых шла речь в двух предыдущих разделах, мы должны знать правила отбора для этих квантовых чисел и свойств симметрии и сравнить спектры, получаемые на основании этих правил отбора, со спектрами, наблюдаемыми на опыте. Правила отбора можно получить из интегралов (§17). Мы должны отличать правила отбора, которые справедливы всегда, независимо от того, к какому случаю связи принадлежит рассматриваемое электронное состояние, от тех правил отбора, которые справедливы лишь только для определенного случая связи.

Общие правила отбора. Как и в случае атомов правило отбора для полного момента J

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ с ограничением } J = 0 \rightarrow J = 0 \quad (5.28)$$

всегда справедливо (считая, что имеет место дипольное излучение.¹⁾ Кроме того, справедливы во всех случаях упоминавшиеся уже в гл. III правила отбора для свойств симметрии: положительные термы комбинируют только с отрицательными и наоборот,

$$+ \leftrightarrow -, + \leftarrow | \rightarrow +, - \leftarrow | \rightarrow -, \quad (5.29)$$

для одинаковых ядер, симметричные термы комбинируют только с симметричными, а антисимметричные — только с антисимметричными,

$$s \leftrightarrow s; a \leftrightarrow a, s \leftarrow | \rightarrow a. \quad (5.30)$$

Наконец, мы имеем следующее правило отбора для случая ядер с одинаковыми зарядами: четные электронные состояния комбинируют только с нечетными,

$$g \leftrightarrow u, g \leftarrow | \rightarrow g, u \leftarrow | \rightarrow u; \quad (5.31)$$

например,

$$\Sigma_g \leftrightarrow \Sigma_u, \text{ но } \Sigma_g \leftarrow | \rightarrow \Sigma_g.$$

Доказательство этого правила отбора такое же, как доказательство правила (5.29), приведенное ранее, за тем исключением, что мы должны пользоваться электронной собственной функцией вместо полной собственной функции. В том случае, когда не только заряд, но и все другие свойства ядер одинаковы, (5.31) непосредственно следует из (5.29) и (5.30), если мы примем во внимание тот факт (см. фиг. 107 и 108), что для одинаковых ядер все положительные уровни симметричны, а отрицательные антисимметричны в четном электронном состоянии (в нечетном — наоборот). Правило (5.31) является более общим, так как оно справедливо и для некоторых молекул с различными ядрами, таких например, как $O^{16}O^{18}$, несмотря на то, что свойство симметрии — антисимметрии не имеет для этих молекул определенного смысла. Однако, если в этих случаях принять во внимание влияние вращения, то (5.31) не будет уже строго соблюдаться. В известном приближении правило (5.31) справедливо даже для таких молекул, ядра которых имеют несколько отличный друг от друга заряд, например, для молекул CN (см. стр. 239).

Правила отбора для случаев a и b . Кроме вышеприведенных общих правил отбора, имеются такие правила, которые справедливы для случаев a и b , и не соблюдаются для других случаев связи. Так как эти два случая связи встречаются гораздо чаще, чем другие, то эти правила отбора имеют все же достаточно общий характер.

В случаях a и b квантовое число Λ имеет определенный смысл, и для него существует следующее правило отбора

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \quad (5.32)$$

Это означает, что переходы $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Delta$, ... возможны, а переходы $\Sigma \rightarrow \Delta$, $\Sigma \rightarrow \Phi$, $\Pi \rightarrow \Phi$, ... запрещены. Правило отбора для Λ в точности соответствует правилу отбора для M_L для атомов в электрическом или магнитном поле (см. стр. 29).

Кроме того, состояния Σ^+ не могут комбинировать с состояниями Σ^- (см. Крониг [31]),

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftarrow | \rightarrow \Sigma^-. \quad (5.33)$$

Однако как состояния Σ^+ , так и Σ^- комбинируют с состояниями Π .

В случаях a и b результирующий спин S имеет определенное значение и для соответствующего квантового числа имеется следующее правило отбора (как и для атомов):

$$\Delta S = 0. \quad (5.34)$$

¹⁾ Доказательство см. у Кронига [31].

Это означает, что между собою комбинируют только состояния с одинаковой мультиплетностью (интеркомбинации). Этот интеркомбинационный запрет соблюдается все менее и менее строго при увеличении числа электронов.

В табл. 24 приведены возможные электронные переходы, соответствующие наиболее важным из упоминавшихся до сих пор правилам отбора.

Таблица 24

Дозволенные электронные переходы

Различные заряды ядер	Одинаковые заряды ядер
$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+$	$\Sigma_g^+ \longleftrightarrow \Sigma_u^+$
$\Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma_g^- \longleftrightarrow \Sigma_u^-$
$\Pi \longleftrightarrow \Sigma^+$	$\Pi_g \longleftrightarrow \Sigma_u^+, \Pi_u \longleftrightarrow \Sigma_g^+$
$\Pi \longleftrightarrow \Sigma^-$	$\Pi_g \longleftrightarrow \Sigma_u^-, \Pi_u \longleftrightarrow \Sigma_g^-$
$\Pi \longleftrightarrow \Pi$	$\Pi_g \longleftrightarrow \Pi_u$
$\Pi \longleftrightarrow \Delta$	$\Pi_g \longleftrightarrow \Delta_u, \Pi_u \longleftrightarrow \Delta_g$
$\Delta \longleftrightarrow \Delta$	$\Delta_g \longleftrightarrow \Delta_u$
...	...

Все вышеуказанные переходы возможны как синглеты, дублеты, триплеты и т. д., а интеркомбинации (например, синглет — триплет) запрещены.

Правила отбора, справедливые только для случая *a*. Рассмотрим теперь правила отбора, справедливые только тогда, когда оба комбинирующие друг с другом электронные состояния относятся к одному и тому же случаю связи. Относительная простота многих мультиплетных полос (см., например, спектрограмму фиг. 22) объясняется тем фактом, что некоторые из этих частных правил отбора обычно выполняются.

Если оба состояния принадлежат к случаю *a*, то для квантового числа Σ имеет место следующее правило:

$$\Delta\Sigma = 0. \quad (5.35)$$

Это означает, что при электронном переходе компонента спина вдоль междядерной оси не изменяется. Поэтому возможны такие переходы как $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}, ^2\Pi_{1/2} - ^2\Delta_{3/2}, ^2\Pi_{3/2} - ^2\Delta_{3/2}, ^3\Pi_0 - ^3\Pi_0 \dots$, но переходы $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{3/2}, ^2\Pi_{1/2} - ^2\Delta_{3/2}, ^3\Pi_0 - ^3\Pi_1 \dots$ запрещены. Это правило отбора в точности соответствует правилу отбора ΔM_s для атомов в сильном электрическом или магнитном поле (см. стр. 29). Подобно (5.34), это правило отбора в очень хорошем приближении справедливо до тех пор, пока взаимодействие между спином и орбитальным моментом не слишком велико.

Кроме того, в случае *a* мы имеем для Ω , полного электронного момента относительно междядерной оси, следующее правило отбора:

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (5.36)$$

(в соответствии с правилом отбора $\Delta M_J = 0, \pm 1$ для атомов). Это правило отбора не добавляет ничего нового к (5.32) и (5.35) до тех пор,

пока (5.35) строго соблюдается. Оно остается, однако, справедливым и для сильного взаимодействия спина и орбитального момента, когда (5.35) и возможно даже (5.32) уже нельзя применять (случай Гунда *c*).

Если $\Omega = 0$ для обоих электронных состояний, то переходы с $\Delta J = 0$ являются запрещенными и имеют место только переходы $\Delta J = \pm 1$ (в соответствии с правилом отбора для атомов: $M = 0 \leftrightarrow M = 0$ для $\Delta J = 0$). Это значит, например, что для компоненты ${}^3\Pi_0 - {}^3\Pi_0$ перехода ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ ветвь Q отсутствует.

Наряду с правилами отбора, которые устанавливают только тот факт, возможен ли данный переход или нет, можно также теоретически вычислить интенсивность соответствующих линий. Точную формулу для интенсивности можно найти, например, у Вейцеля [33] и Мэлликена [513] ¹⁾. Мы отметим здесь только то, что для данной полосы (соответствующей определенным Ω' и Ω'') распределение интенсивности качественно дается фиг. 88, *a*, если $\Delta\Omega \neq 0$ (например, ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Delta_{3/2}$), т.е. присутствует интенсивная ветвь Q , в случае же $\Delta\Omega = 0$ (например, ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$) распределение интенсивности отвечает фиг. 88, *b*, т.е. присутствует слабая ветвь Q , интенсивность которой быстро уменьшается с увеличением J . Если, кроме того, само Ω равно нулю, то ветвь Q отсутствует (см. выше). Наличие или отсутствие интенсивной ветви Q позволяет установить, отличается ли $\Delta\Omega$ (а также $\Delta\Lambda$) от нуля.

Правила отбора, справедливые только для случая *b*. Если оба состояния относятся к случаю *b*, то имеет место следующее правило отбора для квантового числа K полного момента (исключая спин):

$$\Delta K = 0, \pm 1 \quad (5.37)$$

с дополнительным ограничением:

$$\Delta K = 0 \text{ запрещено для переходов } \Sigma - \Sigma. \quad (5.38)$$

Согласно фиг. 107, это ограничение непосредственно следует из правил отбора (5.29) и (5.33).

Скажем также несколько слов о зависимости интенсивности от J или K ; для $\Delta\Lambda = 0$, т.е. для переходов $\Pi - \Pi$, $\Delta - \Delta$, ... [для $\Sigma - \Sigma$ переходов см. (5.38)], если оба состояния относятся к случаю *b*, интенсивность ветвей с $\Delta K = 0$ уменьшается очень быстро с увеличением K , — приблизительно пропорционально $(1/K)e^{-E_r/kT}$ (см. фиг. 88, *b*), — и поэтому эти ветви часто не наблюдаются.

В ветвях, для которых $\Delta J \neq \Delta K$, интенсивность тоже очень быстро падает с увеличением K . Эти ветви часто называются сателлитами, так как их линии всегда лежат очень близко к линиям соответствующих главных ветвей с тем же ΔK , но для которых $\Delta J = \Delta K$. Пока мы имеем дело со случаем *b*, интенсивность сателлитов всегда мала по сравнению с интенсивностью главных ветвей.

Правила отбора, справедливые только для случая *c*. В случае *c*, кроме общих правил отбора (см. выше), имеем

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1. \quad (5.39)$$

Поэтому здесь имеют место те же переходы, какие приведены в табл. 24, если только мы заменим Λ квантовым числом Ω . Аналогично (5.33), имеем также правило $0^+ \leftrightarrow 0^-$. Кроме того, как и в случае *a*, $\Delta J = 0$ запрещен, если оба состояния имеют $\Omega = 0$.

Более общие случаи. Упомянувшиеся до сих пор частные правила отбора справедливы, как мы уже говорили, только тогда, когда оба

¹⁾ См. также Будо и Ковакс [756] и [841]. (Прим. ред.)

состояния принадлежат к одному и тому же случаю связи. Если же, например, одно состояние принадлежит к случаю a , а другое к случаю b , то эти частные правила отбора перестают быть справедливыми, и остаются только те правила отбора, которые применимы при обоих случаях связи. Поэтому число переходов в таких случаях гораздо больше.

В результате обычно имеющего место разрыва связи спина часто случается, что оба состояния приближаются к случаю b , по крайней мере, для больших энергий вращения. Тогда применимы как частные правила отбора для случая b , так и общие правила отбора (по крайней мере, для сильного вращения). Также довольно часто случается, что оба электронные состояния при слабом вращении принадлежат к случаю a , при сильном вращении — к случаю b (см. ниже).

в) Допустимые электронные переходы

При обозначении данного электронного перехода сначала всегда пишется верхнее состояние, а затем — нижнее. Так, ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ означает переход, для которого верхним состоянием является состояние ${}^1\Pi$, а нижним — ${}^1\Sigma$; ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ означает переход, для которого ${}^1\Sigma$ представляет собой верхнее состояние, а ${}^1\Pi$ — нижнее¹⁾. Иногда при обозначении перехода пользуются стрелкой, чтобы указать при каком процессе наблюдается

рассматриваемый переход — при испускании или при поглощении: ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ означает переход из ${}^1\Pi$ в ${}^1\Sigma$ при испускании, ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$ переход из нижнего состояния ${}^1\Sigma$ к верхнему состоянию ${}^1\Pi$ при поглощении. Правило отбора, естественно, будет иметь место независимо от того, какое состояние является верхним и какое нижним. В предыдущем тексте эта независимость отмечалась с помощью двойной стрелки; например, $\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$ в табл. 24 означает возможность как перехода $\Pi \rightarrow \Sigma^+$, так и перехода $\Sigma^+ \rightarrow \Pi$.

Если известно несколько электронных состояний молекулы, причем некоторые из этих состояний могут быть одного и того же типа, то для того чтобы различить их друг от друга, или ставят впереди символа терма буквы $X, A, B, \dots a, b, \dots$, или же прибавляют к символу терма одну или несколько звездочек. Таким образом, мы описываем переходы с помощью следующего рода символов: $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$, или $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$, или $\Pi^{**} \rightarrow \Sigma^*$ и т. д. Символом X часто пользуются для обозначения нормального состояния рассматриваемой молекулы. Вместо этой краткой характеристики различных электронных состояний молекулы указываются также соответствующие электронные конфигурации (см. гл. VI), если они известны. Последующее обсуждение различных типов электронных переходов не зависит, конечно, от этих дополнительных символов.

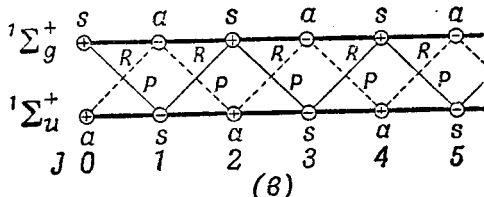
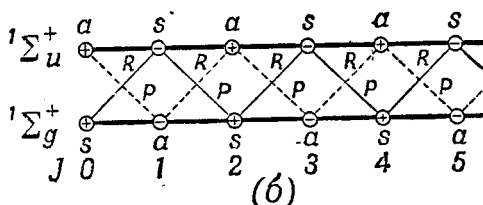
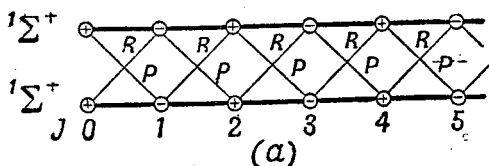
Переходы ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$. При комбинации одиночных термов не имеет смысла различать случай a и случай b . Можно поэтому рассматривать эти переходы как принадлежащие или к тому, или к другому случаю. Если мы будем считать, что имеет место случай b , то, в добавление к общим правилам (5.28), (5.31) и (5.33), будем иметь для ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ частное

¹⁾ Такой способ обозначения переходов обратен применяемому для атомных спектров. Это различие связано с тем фактом, что энергии квантовых состояний для атомов обычно отрицательны, так как они определяются по отношению к состоянию ионизации, тогда как для молекул эти энергии положительны, так как они определяются по отношению к наименьшему состоянию.

правило (5.38): переходы с $\Delta K=0$ или (так как здесь $J=K$) с $\Delta J=0$ запрещены. Таким образом, возникают только переходы с $\Delta J=\Delta K=\pm 1$, и мы получаем довольно часто наблюдаемую на опыте структуру полос, уже рассмотренную нами подробно в предыдущей главе, а именно одну ветвь P и одну ветвь R (см. фиг. 19, 24 и 52). На фиг. 109 эти ветви представлены несколько иначе, чем это делалось раньше. Мы видим, что правило отбора « $+\leftrightarrow-$ » выполняется для обеих ветвей. Фиг. 109, а соответствует переходу $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$. Для перехода $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^-$ знаки $+$ и $-$ надо поменять местами; однако такая перестановка не влияет на переходы. Поэтому нельзя решить, исходя только из спектра, какой из двух случаев действительно имеет место.

Примерами переходов $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^-$ могут служить рассмотренные ранее полосы BeO [602] и полосы SiH [290], спектрограмма которых дана на фиг. 19.

Для одинаковых ядер приходится иметь дело с четной — нечетной симметрией. Поэтому возможны являются лишь переходы $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^-$ и $^1\Sigma_g^- - ^1\Sigma_u^-$. Первые два из этих переходов показаны на фиг. 109, б и в. Во всех четырех случаях переходы с $\Delta K=\Delta J=\pm 1$ находятся в согласии как с правилом « $+\leftrightarrow-$ », так и с правилом «симм. $\leftrightarrow$ антисимм.». Происхождение чередования интенсивности было уже раньше пояснено на фиг. 89. На фиг. 109, б и в чередование обозначено сплошными и пунктирными линиями. Если всюду



Фиг. 109. Переходы $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^-$:

(а) $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$; (б) $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$; (в) $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_u^+$.

(Указанные на диаграмме значения J относятся как к верхнему, так и к нижнему состояниям. Переходы, соответствующие антисимметричным уровням, обозначены на диаграммах (б) и (в) пунктиром.

переменим местами $+$ и $-$, то на фиг. 109, б мы будем иметь переход $^1\Sigma_g^- - ^1\Sigma_u^-$, а на фиг. 109, в — переход $^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^-$.

Из фиг. 89 можно видеть, что продолжение серии слабых линий дают скорее линии ветви P , чем ветви R . Таким образом, если каждая вторая линия совсем отсутствует (спин ядра равен нулю), то ветви P и R не образуют отдельной серии (в противоположность поведению молекул с неодинаковыми ядрами), если не принимать во внимание отсутствующие линии. Это обстоятельство является надежным критерием того, отсутствует ли в полюсе каждая вторая линия или нет.

Примером переходов $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$ могут служить системы полос поглощения щелочных паров, соответствующие большим длинам волн (Li_2 [64]; Na_2 [233]), ультрафиолетовые полосы поглощения P_2 [311], [69] и некоторые системы полос H_2 [47] и He_2 [33], которые могут служить также примерами переходов $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_u^+$. Переходы $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^-$ не наблюдались.

В гл. III было показано, что для данной молекулы с одинаковыми ядрами (даже когда она нонизована) больший статистический вес всегда имеют или симметричные, или антисимметричные уровни в зависимости от того, следуют ли ядра статистике Бозе или статистике Ферми. Таким образом, согласно фиг. 109, *б* и *в*, для одной и той же молекулы переход ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ отличается от ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1\Sigma_u^+$ тем, что для одного из них более интенсивными являются четные (или нечетные) вращательные линии, а для другого более интенсивны, наоборот, нечетные (или четные) линии. Поэтому, если известна статистика ядер, то мы можем на основе наблюдаемого чередования интенсивности решить, какой из двух вышеупомянутых переходов имеет место, или, наоборот, сделать выводы относительно статистики ядер, если известен тип электронных состояний. Однако мы не можем определить таким путем, какой из двух переходов имеет место, ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ или ${}^1\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_u^-$, и не можем также решить, имеет ли место переход ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1\Sigma_u^+$ или переход ${}^1\Sigma_u^- - {}^1\Sigma_g^-$.

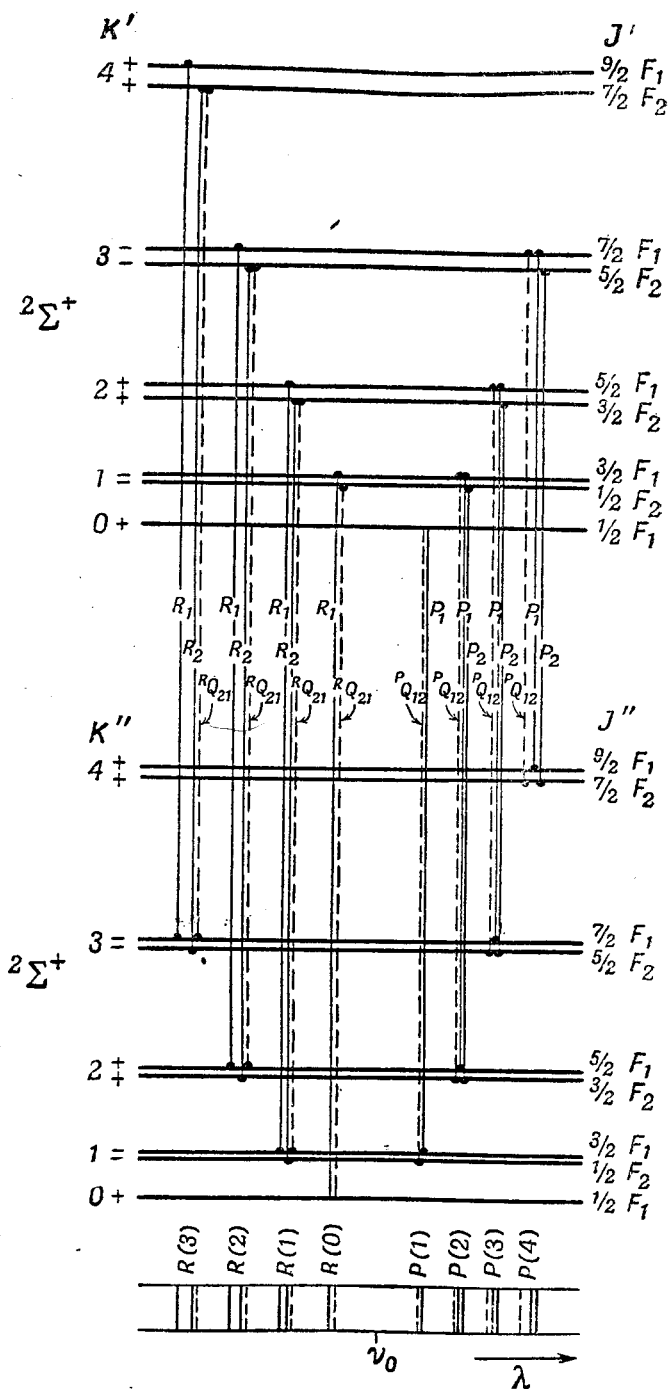
Для H_2 , например, найдено теоретически (см. гл. VI), что нормальным состоянием является ${}^1\Sigma_g^+$. На опыте наблюдается, что в полосах ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$, для которых нижним состоянием является нормальное состояние молекулы, вращательные линии с нечетным номером, т. е. линии, соответствующие антисимметричным уровням, — являются более интенсивными. Отсюда следует, что ядра H (протоны) следуют статистике Ферми. Для D_2 мы имеем как раз обратное чередование интенсивности; поэтому ядра D (дейтроны) следуют статистике Бозе (см. также гл. III, раздел 2).

Переходы ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$. Состояния ${}^2\Sigma$ всегда относятся к случаю *b*, и поэтому для переходов ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ всегда справедливо правило отбора $\Delta K = \pm 1$ ($\Delta K = 0$ запрещено). Расстояние между двумя соседними подуровнями с $J = K + \frac{1}{2}$ и $J = K - \frac{1}{2}$ для данного K , вообще говоря, очень мало по сравнению с расстоянием между соседними вращательными уровнями. Поэтому при не слишком большом разрешении мы будем иметь точно такую же структуру полос, как и в случае полос ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ (фиг. 110), с той лишь разницей, что номер линии будет определяться теперь числом K , а не J . Мы имеем здесь ветви *P* и *R*, для которых справедлива точно такая же формула, как и раньше (см. гл. IV, раздел 3). В качестве простейшего примера этого типа полос мы можем воспользоваться фиолетовыми полосами CN, соответствующими переходу ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$.

Однако при большем разрешении (фиг. 110), каждая „линия“ ветвей *P* и *R* расщепляется согласно правилу $\Delta J = 0, \pm 1$ на три компоненты. Для одной из этих компонент, а именно для компоненты с $\Delta J = 0$, $\Delta J \neq \Delta K$. Поэтому, согласно предыдущим рассуждениям (стр. 181), интенсивность этих компонент очень быстро падает с увеличением K . По этой причине они обозначены на фиг. 110 пунктирными линиями. Таким образом, на практике нужно ожидать, если K не очень мало, расщепления каждой линии (одиночной при малой дисперсии) на две компоненты приблизительно равной интенсивности, расстояние между которыми увеличивается с увеличением K (сплошные линии на фиг. 110). Другими словами, мы будем иметь дублетные ветви *P* и *R*.

Такие полосы встречаются в спектрах многих молекул. Хорошо известным примером такого рода являются фиолетовые полосы CN, одна из которых приведена на спектрограмме фиг. 18. На этой спектрограмме заметно расщепление на дублеты для больших значений K . К тому же типу полос относятся фиолетовые полосы SiN [372] и CP [77], а также большое число полос водородных соединений.

Две ветви, указанные на фиг. 110 пунктирными линиями, имеют $\Delta J = 0$ и должны поэтому называться ветвями *Q*. Однако, как можно видеть из той же фиг. 110, эти линии лежат близко к двум другим линиям с равными K и ΔK (они образуют так называемые ветви-спутники). Эти ветви *Q* имеют поэтому форму ветви *R* или ветви *P*, а не форму ветви *Q*, для которой вершина параболы Форстрата лежала бы на оси ν . Такие ветви называются поэтому *R*-формой ветвей *Q* или *P*-формой ветвей *Q* (сокращенно ветвями RQ , PQ ; см. Мэлликен [515]).



Фиг. 110. Диаграмма уровней энергии для первых линий полосы $2\Sigma^+ - 2\Sigma^+$ и, схематический спектр.

Цифры в скобках на схематическом спектре внизу дают значения K'' . Полные обозначения ветвей написаны около вертикальных линий, обозначающих переходы. Дублетное расщепление сильно преувеличено.

Если мы будем обозначать компоненты термов, имеющие $J = K + \frac{1}{2}$, значком 1, а компоненты, имеющие $J = K - \frac{1}{2}$ значком 2 (см. стр. 165), то для четырех главных ветвей получим:

$$R_1(K) = F'_1(K+1) - F''_1(K), \quad (5.40)$$

$$R_2(K) = F'_2(K+1) - F''_2(K), \quad (5.41)$$

$$P_1(K) = F'_1(K-1) - F''_1(K), \quad (5.42)$$

$$P_2(K) = F'_2(K-1) - F''_2(K) \quad (5.43)$$

и соответственно для двух ветвей-сателлитов:

$${}^R Q_{21}(K) = F'_2(K+1) - F''_1(K), \quad (5.44)$$

$${}^P Q_{12}(K) = F'_1(K-1) - F''_2(K). \quad (5.45)$$

Индексы 21 и 12 при ${}^R Q$ или ${}^P Q$ указывают на то, что переход имеет место от уровня серии F_2 на уровень серии F_1 , или наоборот.

Из (5.40) — (5.43), а также из фиг. 110 следует, что комбинационные разности (4.32) и (4.33) нужно брать или между R_1 и P_1 или между R_2 и P_2 . Поэтому, например, для различных полос, отвечающих одному и тому же нижнему состоянию, значения $R_1(K-1) - P_1(K+1)$ [и, соответственно, $R_2(K-1) - P_2(K+1)$] должны точно совпадать между собой даже при наличии возмущений.

Согласно (5.16) и (5.40) — (5.43), расщепление линий в ветвях P и Q определяется следующими формулами:

$$\Delta\gamma_{12}(P) = P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma''),$$

$$\Delta\gamma_{12}(R) = R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'')K + \frac{1}{2}(3\gamma' - \gamma''). \quad (5.46)$$

Таким образом, расщепление линий в ветвях растет линейно с увеличением K (как и расщепление термов), причем величина расщепления существенным образом зависит от разности факторов расщепления в верхнем и нижнем состояниях. Эту разность можно получить очень точно из наблюдаемого на опыте расщепления ветвей, даже если, как это обычно имеет место, это расщепление очень мало, и вследствие этого дублеты не разрешаются для очень малых значений K . В этом случае расщепление в ветвях P и R для одного и того же K практически то же самое. На фиг. 111 приведен пример расщепления в 3—0 полосе ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ системы CP в зависимости от K . Мы видим, что здесь хорошо выполняется линейная зависимость (5.46). Из наклона прямой получаем $\gamma'_3 - \gamma''_0 = 0,0263 \text{ см}^{-1}$.

Из (5.16) получаем следующее выражение для значений $\Delta_2 F$ (если опять пренебречь членами с D_v):

$$\Delta_2 F_1(K) = 4B_v \left(K + \frac{1}{2} \right) + \gamma, \quad \Delta_2 F_2(K) = 4B_v \left(K + \frac{1}{2} \right) - \gamma. \quad (5.47)$$

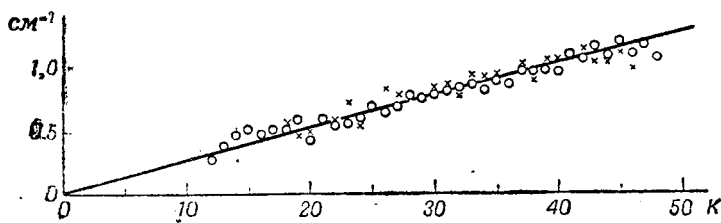
Из этого выражения следует, что кривые $\Delta_2 F$ для двух компонент состояния ${}^2\Sigma$ представляют собой прямые линии, расстояние которых друг от друга, взятое по вертикали, равно 2γ . Мы можем поэтому из наблюдаемых значений $\Delta_2 F$ определить в отдельности значения γ для верхнего и нижнего состояний. Однако на практике величина γ часто меньше, чем точность значений $\Delta_2 F$. В вышеприведенном примере CP (фиг. 111) из среднего значения разностей соответствующих значений $\Delta_2 F$ получаем для нижнего состояния $2\gamma''_0 = -0,034$, тогда как точность определения отдельных значений $\Delta_2 F$ равна всего лишь $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$. Вращательная постоянная B''_0 равна $0,796 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, видим, что γ представляет собой только небольшой поправочный член.

Во всяком случае, из (5.47) можно видеть, что при отсутствии возмущений значение B_v для состояния $^2\Sigma$ и, следовательно, момент инерции и междядерное расстояние можно определить, не зная γ , а просто воспользовавшись средним значением $\Delta_2 F_1$ и $\Delta_2 F_2$

$$\frac{1}{2} [\Delta_2 F_1(K) + \Delta_2 F_2(K)] = 4B_v \left(K + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (5.48)$$

Отсюда и можно получить (см. стр. 132) постоянную B_v .

Свойства симметрии для переходов $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ молекул с одинаковыми ядрами совершенно аналогичны свойствам симметрии для переходов $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$; надо только заменить в предыдущих рассуждениях J на K , так как состояния с одинаковым K имеют одинаковые свойства симметрии (см. фиг. 107). Таким образом, две компоненты дублета являются пооче-



Фиг. 111. Дублетное расщепление в ветвях P и R полосы 3—0 фиолетовой системы полос ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$) молекулы CP .

Кружки относятся к ветви P , крестики — к ветви R .

редно или обе интенсивными, или обе слабыми; линии с четным K интенсивны, а линии с нечетным K слабы, или наоборот¹⁾. Следовательно, и для молекул с одинаковыми ядрами полоса $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ имеет при малой дисперсии тот же вид, что и полоса $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$.

До сих пор единственным примером полос $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ для молекул с одинаковыми ядрами служат так называемые отрицательные полосы азота (N_2^+). На фиг. 26 приведена одна из этих полос при малой дисперсии (дублеты не разрешены). Отчетливо видно чередование интенсивности.

Переходы $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$. Переходы $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ совершенно аналогичны переходам $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$. При малой дисперсии полосы состоят из одной ветви P и из одной ветви R . При большей дисперсии каждая „линия“ разрешается на три компоненты приблизительно равной интенсивности. Кроме того, появляется еще шесть очень слабых ветвей-сателлитов, для которых $\Delta J \neq \Delta K$. Мы не будем подробно рассматривать структуру этих полос. Можно только отметить, что в противоположность переходам $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ величина расщепления линий при переходах $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ не является уже линейной функцией от K (см. стр. 165).

До сих пор для неодинаковых ядер полосы типа $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ обнаружены только у SO (Мартин [482]).

Для одинаковых ядер переходы $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ ведут себя подобно переходам $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$. Чередование интенсивности опять определяется числом K . Хорошо известный пример перехода $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ для одинаковых ядер

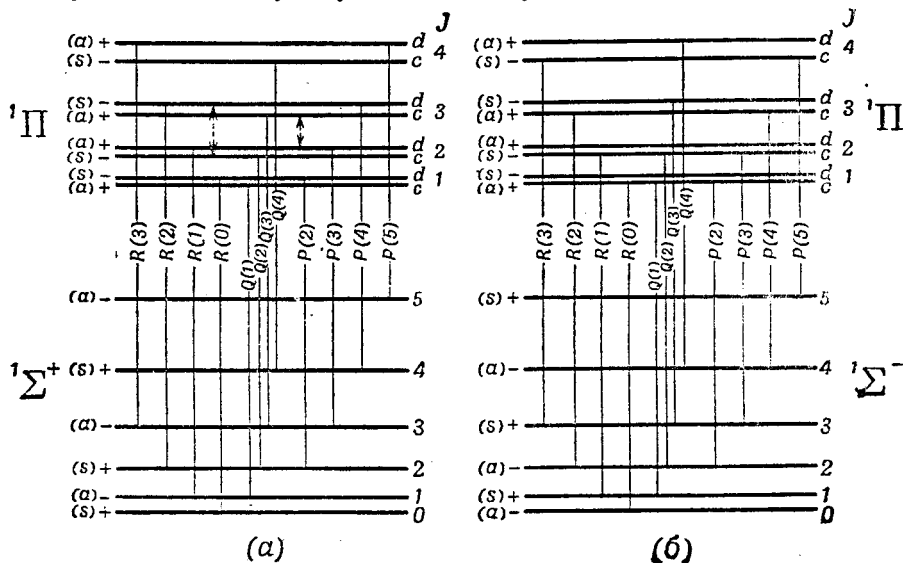
¹⁾ Определив, какой случай имеет место, мы можем опять решить, является ли нижним состоянием $^2\Sigma_g^+$ или же $^2\Sigma_u^+$.

представляет собой система ультрафиолетовых полос поглощения O_2 (полосы Шумана-Рунге), для которой каждый второй триплет в ветвях P и R отсутствует, так как ядерный спин атома кислорода равен нулю (см. Мэлликен [510] и Лохте-Хольтгрёвен и Дикке [449]).

Так как в этих полосах O_2 отсутствуют вращательные линии с четным номером и так как ядро O следует статистике Бозе, то нижним состоянием, т. е. нормальным состоянием молекулы O_2 , должно быть или состояние ${}^3\Sigma_g^-$ или состояние ${}^3\Sigma_u^+$; из структуры электронной оболочки молекулы (см. гл. VI) следует, что нижним состоянием может быть только состояние ${}^3\Sigma_g^-$ (см. фиг. 172).

Переходы $\Sigma - \Sigma$ с мультиплетностью еще более высокого порядка до сих пор не наблюдались; согласно тому, что было сказано выше, их структуру можно легко предсказать.

Переходы ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$. Для переходов ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ опять не имеет смысла делать различие между случаем a и случаем b . В согласии с тем, что



Фиг. 112. Диаграмма уровней энергии для первых линий.

a) — перехода ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ и (b) — перехода ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^-$. Для ясности, Δ -расщепление в состоянии ${}^1\Pi$ сильно преувеличено. На фиг. 112 (a) пунктирная стрелка слева дает $R(2) - Q(2)$, а пунктирная стрелка справа дает $Q(3) - P(3)$. Разность этих величин равна сумме Δ -расщеплений для $J=2$ и $J=3$ в верхнем состоянии. Стоящие в скобках обозначения s и a относятся к переходу ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g$ в случае одинаковых ядер.

было сказано на стр. 178, переходы с $\Delta J=0$ и с $\Delta J=\pm 1$ являются теперь возможными, и мы получаем (согласно гл. IV) одну ветвь P , одну ветвь Q и одну ветвь R . До тех пор пока мы можем пренебрегать Δ -удвоением состояния ${}^1\Pi$, структура полос дается точно формулами (4.21) — (4.26). Надо помнить, что в состоянии ${}^1\Pi$ наименьшее значение J , согласно (5.13), равно единице. Поэтому линии $P(1)$ и $Q(0)$ отсутствуют (см. фиг. 74).

Если принять во внимание Δ -удвоение, то можно было бы считать, что каждая линия трех ветвей P , Q и R расщепляется на две компоненты. Однако это явление никогда не наблюдалось. Причина этого станет ясна, если мы вспомним правило отбора (5.29) « $+$ $\leftrightarrow$ $-$ ». Из фиг. 112 тогда непосредственно следует, что мы должны ожидать появления только простых ветвей; в верхнем состоянии одна из двух компонент Δ -дублета

отвечает знаку $+$, а другая компонента знаку $-$, и поэтому данное нижнее состояние может комбинировать только с одной или только с другой компонентой в зависимости от того, каково нижнее состояние, $+$ или $-$. При том типе Λ -удвоения, с которым мы имеем дело на фиг. 112, для линий ветви Q верхним состоянием всегда является нижняя Λ -компонента, тогда как для линий ветвей P и R верхним состоянием является верхняя Λ -компонента. Если Λ -удвоение было бы таким, что мы имели бы в состоянии $^1\Pi$ обратный порядок знаков $+$ и $-$, то линии ветви Q начинались бы от верхней компоненты, а линии ветвей P и R начинались бы от нижней компоненты. Так как верхнее состояние линий ветвей P и R всегда несколько отличается от верхнего состояния линий ветви Q , то отсюда следует, что комбинационные соотношения (4.47) и (4.48) уже не соблюдаются так точно, как прежде. Мы получаем так называемый комбинационный дефект, т. е:

$$R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) + \epsilon \approx \Delta_1 F'(J) \quad (5.49)$$

и

$$R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1) + \epsilon \approx \Delta_1 F''(J). \quad (5.50)$$

Как это видно из фиг. 112, а для $J=2$ величина ϵ равна сумме Λ -расщеплений термов с J и $J+1$.

Так как в полосе $^1\Pi - ^1\Sigma$ молекулы CO (табл. 22) Λ -удвоение едва заметно, то лучшим примером здесь могут служить волновые числа и комбинационные разности (5.49) и (5.50) нулевой полосы системы полос $^1\Pi - ^1\Sigma$ молекулы AlH (Бенгтсон-Кнаве [84]), приведенные в табл. 25

Таблица 25

Волновые числа линий и комбинационные дефекты в полосе $4241 \text{ \AA}$ AlH
(Нулевая полоса системы $^1\Pi - ^1\Sigma$ согласно Бенгтсон-Кнаве [84])

J	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$	$R(J) - Q(J)$	$Q(J+1) - P(J+1)$	ϵ	$R(J) - Q(J+1)$	$Q(J) - P(J+1)$
0	23 483,54							
1	494,36	23 470,20		24,16	24,01	0,15	13,34	
2	505,18	469,07	23 445,06	35,11	35,91	0,20	25,29	25,14
3	515,46	467,33	431,42	43,13	47,87	0,26	37,85	37,65
4	525,09	464,96	417,09	60,13	59,72	0,41	50,50	50,24
5	534,00	462,03	402,31	71,97	71,37	0,60	63,06	62,65
6	542,20	458,33	387,01	83,82	82,82	1,00	75,62	75,02
7	549,59	454,06	371,24	95,53	94,46	1,07	88,14	87,14
8	556,03	448,88	354,42	107,15	105,83	1,32	100,71	99,64
9	561,55	442,98	337,15	118,57	116,93	1,64	113,05	111,73
10	563,10	436,13	319,20	129,97	123,03	1,94	125,42	123,78
11	569,51	423,36	300,33	141,15	138,87	2,28	138,74	135,80
12	571,55	419,55	280,63	152,00	149,42	2,58	149,96	147,68
13	572,39	409,51	260,09	162,83	159,92	2,96	162,04	159,46
14	571,55	398,33	238,41	173,22	169,89	3,33	174,06	171,10
15	569,00	385,62	215,73	183,38	179,52	3,86	185,93	182,60
16	564,53	371,23	191,71	193,35	189,08	4,27	197,77	193,91
17	557,97	355,23	166,17	202,72	198,14	4,58	209,33	205,06
18	543,80	337,15	139,01	211,65			220,82	216,24
19		316,53					232,27	

(см. также фиг. 20). Здесь Λ -расщепление много больше, чем для случая CO ; это можно видеть из увеличения разности ϵ между строками 5 и 6 или 8 и 9. Поэтому в этом случае мы не можем получить из

комбинационных разностей $\Delta_1 F(J)$ очень точного значения для вращательной постоянной B в верхнем и нижнем состояниях. Однако в тех случаях, когда Δ -удвоение мало (т. е. для большинства молекул, кроме молекул, содержащих водород), ошибка в определении B не очень велика. Для точного определения значений B нужно воспользоваться значениями $\Delta_2 F$, получающимися из (4.32), (4.33), (4.34).

Из фиг. 112, *a* можно видеть, что значения $\Delta_1 F''$ для различных полос с одним и тем же нижним состоянием не должны точно совпадать, так как Δ -удвоение в различных верхних состояниях может иметь различную величину, тогда как значения $\Delta_2 F''$ всегда должны точно совпадать, даже при наличии возмущений.

Мы можем теперь понять также тот факт (см. стр. 155), что резонансная серия, соответствующая полосам поглощения $^1\Pi - ^1\Sigma$ с ветвями P , Q и R , состоит не из триплетов, а только из одиночных линий или дублетов в зависимости от того имеем ли мы дело с возбуждением линией, принадлежащей ветви Q , или линией, принадлежащей ветви P или R . Поскольку, как было указано выше, верхнее состояние линий ветви Q отличается от верхнего состояния линий ветвей P и R с одним и тем же верхним значением J , то при возбуждении линией ветви Q в спектре флуоресценции могут возникнуть только линии ветви Q , т. е. мы будем иметь резонансную серию, состоящую из одиночных линий, тогда как при возбуждении линией ветви P или R в спектре флуоресценции появятся линии ветвей P и R , а линии ветви Q отсутствуют (дублетная резонансная серия)¹⁾.

Как и для переходов $^1\Sigma - ^1\Sigma$, значения $\Delta_2 F''$ непосредственно дают вращательные постоянные B'' и D'' нижнего ($^1\Sigma$) состояния, тогда как из $\Delta_2 F'_d = R(J) - P(J)$ получаются только эффективные значения B' и D' одной компоненты верхнего состояния, обозначаемой буквой d (см. фиг. 112, *a*). Эффективные значения B' и D' другой компоненты верхнего состояния, обозначаемой буквой c , можно получить только с помощью ветви Q , пользуясь, например, описанным на стр. 139 методом определения $B' - B''$ из ветви Q , предполагая, что B'' определено заранее, или из соотношения:

$$\Delta_2 F'_c(J) = Q(J+1) - Q(J-1) + R(J-1) - P(J+1), \quad (5.51)$$

которое легко можно проверить с помощью фиг. 112, *a*.

В уравнениях (5.49) и (5.60) величина ϵ представляет собой сумму расщеплений двух соседних уровней. Расщепление одного уровня составляет примерно половину этой величины. Поэтому, согласно (5.23) и (5.24), имеем:

$$\frac{1}{2}\epsilon = (B_v^d - B_v^c)J(J+1) = qJ(J+1). \quad (5.52)$$

Значения $\epsilon/2$, взятые из табл. 25, представлены графически на фиг. 113. Можно видеть, что квадратичная зависимость от J (сплошная кривая) хорошо выполняется. Получается следующее значение константы Δ -удвоения: $q = 0,0080 \text{ см}^{-1}$. Значение B_v равно среднему из B_v^c и B_v^d (см. стр. 169 и след.); в настоящем случае $B_0 = 6,020 \text{ см}^{-1}$.

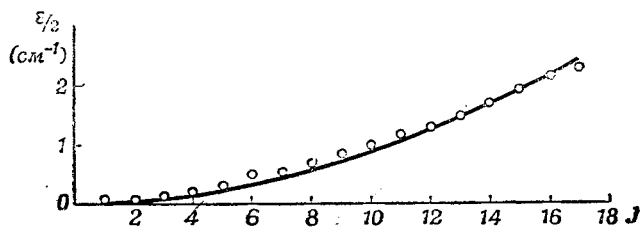
Фиг. 112, *a* относится к переходу $^1\Pi - ^1\Sigma^+$. Переход $^1\Pi - ^1\Sigma^-$ (фиг. 112, *b*) совершенно аналогичен переходу $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ с той только разницей, что верхние состояния ветвей P и R , с одной стороны, и верхние состояния ветви Q , с другой, меняются местами, так как в нижнем состоянии меняются местами знаки $+$ и $-$.

¹⁾ С другой стороны, для перехода $^1\Sigma - ^1\Pi$ при возбуждении линией одной из трех ветвей действительно должна была бы получиться резонансная серия, состоящая из триплетов; однако такой случай до сих пор не наблюдался.

Так как мы не знаем порядка знаков $+$ и $-$ в состоянии $^1\Pi$, то мы не можем решить, имеем ли мы дело с переходом $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ или с переходом $^1\Pi - ^1\Sigma^-$, исходя из одной только системы полос (не зная электронной структуры молекулы). Однако, если два различных состояния $^1\Sigma$ комбинируют с одним и тем же состоянием $^1\Pi$, то как можно легко видеть из сравнения фиг. 112, *a* и *б*, мы можем решить, рассматривая одну только систему полос, имеют ли оба состояния $^1\Sigma$ одинаковую или разную симметрию. Поэтому, если можно на основе электронной структуры (см. гл. VI) определить симметрию одного состояния (Σ^+ или Σ^-), то можно определить и симметрию другого состояния. Одновременно мы получаем порядок знаков $+$ — или $-$ $+$ для Λ -компонент состояния $^1\Pi$. Подобным же образом можно рассмотреть и мультиплетные состояния Π и Σ .

Распределение интенсивности в трех ветвях полос $^1\Pi - ^1\Sigma$ дано на фиг. 88, *a*.

Примерами переходов $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ (кроме уже упоминавшихся полос CO и AlH) могут служить полосы BH [451], [667], [63], красные и



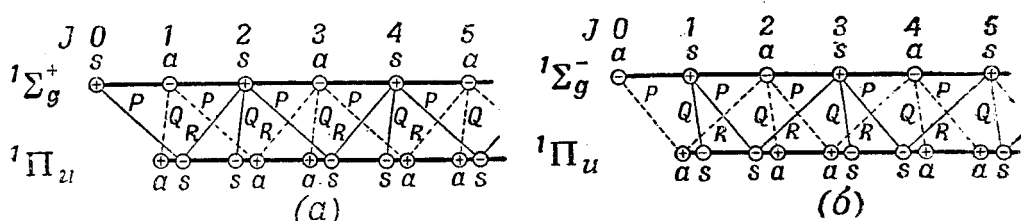
Фиг. 113. Λ -удвоение в состоянии $^1\Pi$ молекулы AlH.
Кружками обозначены наблюдаемые значения (см. табл. 25). Расщепление растет с J по квадратичному закону.

инфракрасные полосы BeO [320] и полосы PN (гл. IV). Пример перехода $^1\Pi - \Sigma^-$ еще неизвестен (дальнейшие подробности см. у упоминавшихся нами ранее авторов).

Для молекул с одинаковыми ядрами каждая вторая линия в ветвях или слаба, или отсутствует, как и для переходов $^1\Sigma - ^1\Sigma$. В этом можно убедиться и непосредственно на фиг. 112, на которой стоят в скобках символы *s* и *a*, относящиеся к переходам $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ и $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^-$ соответственно. Чередование интенсивности для переходов $^1\Pi_g - ^1\Sigma_u^+$ должно было бы быть обратным. Примером переходов $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ могут служить полосы Вернера H_2 , присутствующие и в спектрах испускания и в спектрах поглощения [380], некоторые другие системы полос H_2 [47], полосы Лаймана-Берджа-Хопфилда N_2 [697] и сине-зеленые системы полос поглощения Li_2 [282] и Na_2 [467]. Переходы $^1\Pi_g - ^1\Sigma_u^+$ наблюдались для He_2 [33]. Для молекул с одинаковыми ядрами переходы $^1\Pi - ^1\Sigma^-$ до сих пор не были обнаружены.

Переходы $^1\Sigma - ^1\Pi$. Переходы $^1\Sigma - ^1\Pi$ имеют вращательную структуру точно такого же типа, как и переходы $^1\Pi - ^1\Sigma$. Имеются три ветви: *P*, *Q* и *R*. Переходы $^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_u$ и $^1\Sigma_g^- - ^1\Pi_u$ представлены схематически на фиг. 114, причем чередование интенсивностей показано сплошными и пунктирными линиями. Для разных ядер различие между *s* и *a* и пунктирными и сплошными линиями на фиг. 114 не надо принимать во внимание. Для $^1\Sigma_u - ^1\Pi_g$ значки *s* и *a* нужно всюду поменять местами.

Главное различие между переходами ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ и ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ состоит в том, что в случае первого перехода отсутствуют линии $P(1)$ и $Q(0)$, тогда как в случае второго перехода отсутствуют линии $R(0)$ и $Q(0)$ (см. фиг. 112 и 114). Кроме того, имеется различие в распределении интенсивности (см., например, Джевонс [34]): при малых значениях J для ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ ветвь R более интенсивна, чем ветвь P , а для ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ более интенсивной является ветвь P независимо от того, наблюдается ли переход в испускании или в поглощении (см. стр. 93 и след.). Поэтому для наблюдаемого перехода с одиночными ветвями P , Q и R мы можем



Фиг. 114. Переходы ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$: (а) ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$; (б) ${}^1\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Pi_u$.

Пунктирные переходы соответствуют антисимметричным уровням.

решить, будет ли нижним состоянием ${}^1\Pi$ или ${}^1\Sigma$, исходя только из структуры полос (если область вблизи нулевой линии разрешена) и установив, какая из двух линий $R(0)$ и $P(1)$ отсутствует или какая из ветвей P и R более интенсивна для малых значений J . Если наблюдаются и другие системы полос той же молекулы, то этот вопрос можно решить и в том случае, когда область вблизи нулевой линии не разрешена.

Наиболее известный пример перехода ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ мы имеем в полосах Ангстрема СО в видимой области [165], [619] (см. фиг. 11). Другой пример такого перехода представляет собой полоса AlN 4752Å [85]. Для одинаковых ядер такие переходы наблюдались только в случае H_2 [47] и He_2 [33]. Переход ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ был обнаружен в случае AlN Холстом [326].

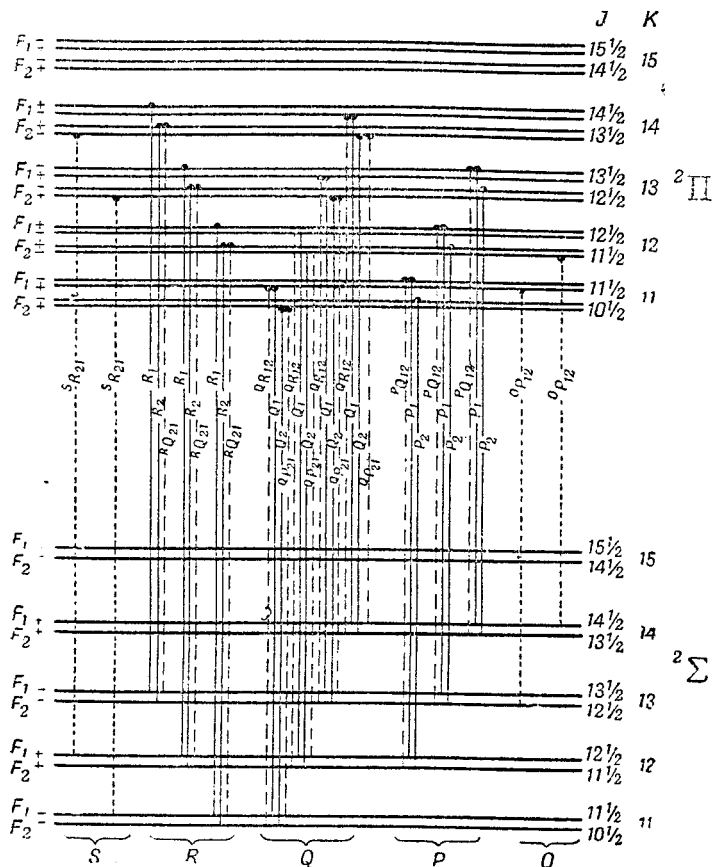
Переходы ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$. В то время как состояние ${}^2\Sigma$ всегда принадлежит к случаю b , состояние ${}^2\Pi$ может принадлежать как к случаю a , так и к случаю b , или же к случаям, промежуточным между a и b .

Мы рассмотрим сначала те переходы ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$, для которых состояние ${}^2\Pi$ принадлежит к случаю b . Если расстояние между линиями дублета в обоих состояниях так мало, что компоненты дублета нельзя разделить на спектрограмме, то очевидно, что мы получим точно такую же систему полос, как и в случае перехода ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, т. е. получим ветви P , Q и R , причем ветвь Q будет самой интенсивной. При несколько большем расщеплении дублета каждая линия трех ветвей расщепляется на две компоненты (подобно тонкой структуре переходов ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$). Иллюстрация этого явления дана на фиг. 115 (сплошные линии). Уровни в верхних и нижних состояниях можно нумеровать квантовым числом K , для которого справедливо правило отбора (5.37). Три дублетные ветви соответствуют трем значениям ΔK : $+1$, 0 и -1 . Эти ветви обозначаются посредством R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 , P_1 и P_2 (фиг. 115).

Кроме этих главных ветвей, имеются также четыре ветви-спутники (пунктирные линии на фиг. 115), для которых $\Delta J \neq \Delta K$ и интенсивность которых очень быстро уменьшается с увеличением K (см. стр. 181). Они обозначаются посредством ${}^R Q_{21}$, ${}^Q R_{12}$, ${}^Q P_{21}$ и ${}^P Q_{12}$. Они имеют такую же форму, как и шесть главных ветвей переходов

$^2\Sigma - ^2\Sigma$, и при малом дублетном расщеплении состояния $^2\Sigma$ их линии лежат очень близко к соответствующим линиям главных ветвей. В случае *b* эти ветви-сателлиты наблюдаются очень редко.

Как и для переходов $^1\Pi - ^1\Sigma$, Δ -удвоение не дает дополнительного удвоения линий для полос $^2\Pi - ^2\Sigma$, а дает лишь комбинационный дефект (различие между верхними состояниями главных ветвей *Q* и верхними состояниями ветвей *R* и *P*). Как можно



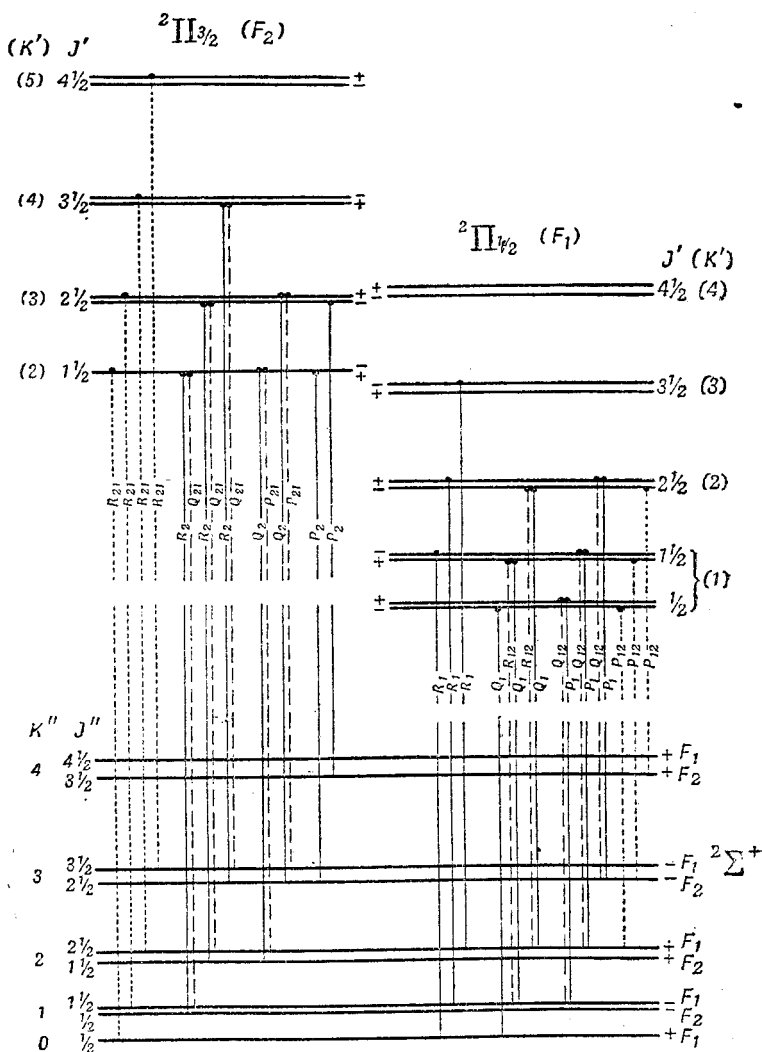
Фиг. 115. Диаграмма уровней энергии для полосы $^2\Pi(b) - ^2\Sigma^+$.

Здесь изображены уровни, соответствующие только средним значениям *K* (от 11 до 15), так как, вообще говоря, для малых значений *K* имеет место случай Гунда *a*. Для каждой ветви изображено несколько последовательных линий. В верхнем состоянии каждому значению *J* и *K* соответствует два уровня вследствие Δ -удвоения. Порядок F_1 и F_2 в верхнем состоянии часто обратен тому, который изображен на диаграмме. Ветви-сателлиты изображены пунктиром; линии, изображенные точечным пунктиром (с $\Delta K = -2$), когда случай Гунда *b* выполняется строго, не появляются. Последняя вертикальная линия справа, изображенная точечным пунктиром, должна была бы идти к нижнему из двух уровней с $K = 12$, $J = 12 \frac{1}{2}$ (а не $J = 11 \frac{1}{2}$).

легко проверить с помощью фиг. 115, для ветвей, обозначенных значком 1, и для ветвей, обозначенных значком 2, справедливы, в частности, соотношения, очень похожие на (5.49) и (5.50).

Если состояние $^2\Pi$ принадлежит к случаю *a* (большое расстояние между $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$), то правило отбора $\Delta K = 0, \pm 1$ применять уже нельзя, и могут иметь место все переходы, отвечающие правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и « $+\leftrightarrow-$ », причем интенсивности линий, отвечающих этим переходам, сравнимы между собой. Мы можем теперь разделить

каждую полосу перехода ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ на полосы ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$ и ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$, которые отстоят одна от другой на величину дублетного расщепления состояния ${}^2\Pi$. Для каждой полосы соответственно имеются две нулевые линии, расстояние между которыми приблизительно постоянно для различных полос системы.



Фиг. 116. Диаграмма уровней энергии для первых линий полосы ${}^2\Pi(a) - {}^2\Sigma^+$.

В действительности расщепление спинового дублета в нижнем состоянии и расщепление Δ -дублета в верхнем состоянии, вообще говоря, много меньше. Если состояние Π относится к строго выполняющемуся случаю Гунда a , то переходы, изображенные точечным и простым пунктиром, имеют такую же интенсивность, как и переходы, изображенные сплошными линиями; однако при переходе к случаю Гунда b они становятся спутниками.

На фиг. 116 с помощью диаграммы уровней энергии показан переход ${}^2\Pi(a) - {}^2\Sigma^+$. На этой диаграмме расщепление состояния ${}^2\Pi$ приходится изображать в масштабе, меньшем чем масштаб расстояний между вращательными уровнями. Из диаграммы видно, что для каждой полосы могут иметь место шесть ветвей, так что всего мы получим двенадцать ветвей.

В большинстве случаев, имеющих место в действительности, состояние $^2\Pi$ не относится непосредственно ни к случаю a , ни к случаю b , а относится обычно к промежуточному случаю, который при слабом вращении близок к случаю a , а при сильном вращении переходит постепенно в случай b . Этот переход имеет место при значениях J , тем меньших, чем меньше расщепление дублета в состоянии, соответствующем отсутствию вращения (см. стр. 173). На фиг. 117, a , b и c с помощью диаграмм Форрата изображены три типичных случая полос $^2\Pi - ^2\Sigma$. На фиг. 117, a показана полоса 4400Å CdH, для которой дублетное расщепление так велико, что мы можем рассматривать этот случай как очень близкий к случаю a . Соответственно, мы наблюдаем здесь все двенадцать ветвей (по шести в каждой полосе). На фиг. 117, b приведена полоса MgH, которая очень близка к противоположному предельному случаю (случай b). Наблюдаются только шесть вышеупомянутых ветвей, которые сближаются друг с другом попарно при увеличении J .

Наконец, фиг. 117, c дает промежуточный случай, красную полосу CN (см. спектрограмму фиг. 23), для которой дублетное расщепление в состоянии $^2\Pi$, без вращения, имеет промежуточное значение. Так как в этом случае дублетное расщепление в состоянии $^2\Sigma$ довольно мало, то ветви P_1 и Q_{12} , Q_1 и R_{12} , P_{21} и Q_2 , Q_{21} и R_2 не разрешаются, так как попарно лежат очень близко друг к другу. Поэтому каждая полоса имеет только четыре ветви, две из которых образуют канты, как это можно видеть из диаграммы. Таким образом, эти полосы имеют четыре канта, как мы видели на спектрограмме фиг. 23¹⁾. Эти промежуточные случаи встречаются относительно часто. Из фиг. 117, c можно видеть, что с увеличением J соответствующие ветви P_1P_2 , Q_1Q_2 , R_1R_2 сближаются попарно, хотя и в меньшей степени, чем на фиг. 117, b . Это сближение ясно указывает на переход к случаю b .

Как уже упоминалось выше, нумерация с помощью квантового числа K , применяющаяся при больших энергиях вращения (так как тогда мы имеем случай, близкий к случаю b), может быть формально распространена и на малые значения J . Полученные таким образом значения K даны на фиг. 116. Из сравнения этой фигуры с фиг. 115 мы видим, что ветви P_1 , Q_1 и R_1 и P_2 , Q_2 и R_2 случая a соответствуют шести главным ветвям случая b и поэтому могут обозначаться такими же символами. Ветви Q_{12} , R_{12} , ветвям случая b и поэтому могут обозначаться $^PQ_{12}$, $^QR_{12}$, $^QP_{21}$ и $^RQ_{21}$ случая b . Ветви P_{21} и Q_{21} случая a переходят в ветви-спутницы $^PQ_{12}$, $^QR_{12}$, $^QP_{21}$ и $^RQ_{21}$ случая b . Ветви R_{21} и P_{12} случая a имеют $\Delta K = \pm 2$ и соответствуют ветвям $^SR_{21}$ и $^OP_{12}$, запрещенным в случае b (переходы, обозначенные точечным пунктиром на фиг. 115). В случае b эти ветви должны иметь форму ветвей O и S , так как $\Delta K = \pm 2$. Формулы для этих ветвей приближенно должны иметь следующий вид:

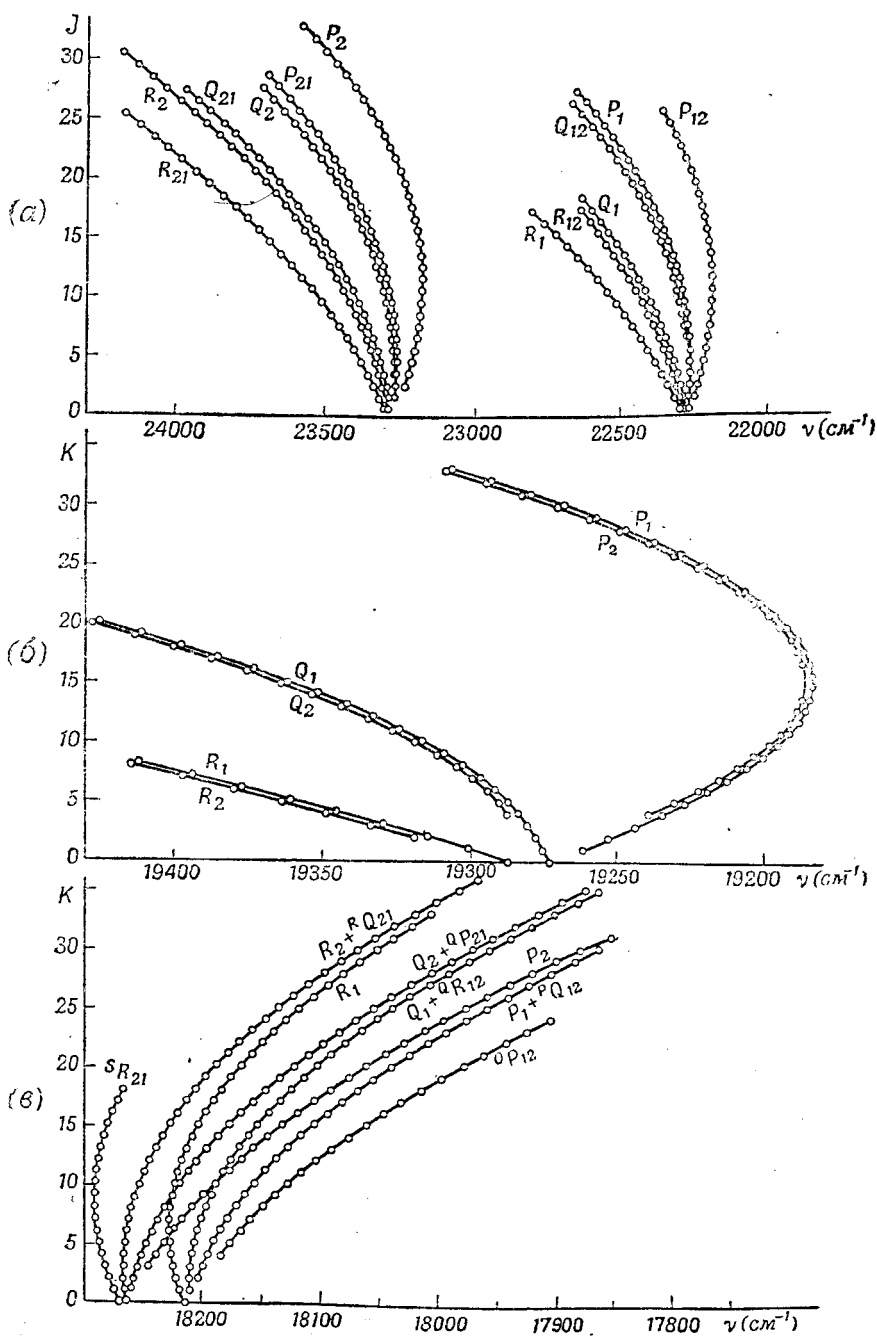
$$\begin{aligned} S(K) &= B'(K+2)(K+3) - B''K(K+1) = \\ &= 6B' + (5B' - B'')K + (B' - B'')K^2, \\ O(K) &= B'(K-2)(K-1) - B''K(K+1) = \\ &= 2B' - (3B' + B'')K + (B' - B'')K^2. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Таким образом, если B' и B'' не слишком отличаются друг от друга, то расстояние соседних линий этих ветвей вдвое больше (равно приблизительно $4B'$), чем для ветвей P и R (см. также стр. 68 и далее). Формулы для ветвей P , Q и R в случае b по существу такие же, как и для переходов $^1\Pi - ^1\Sigma$ [см. (4.24), (4.25), (4.26)]. Для случая a и для переходных случаев Мэлликен [513] дал формулы для всех ветвей. Эти формулы того же типа, как и формулы (4.24), (4.25), (4.26), причем квадратичный член точно такой же, $(B' - B'')J^2$, а постоянные и линейные члены другие.

Так как в случае b ветви-спутницы имеют заметную интенсивность только для малых K , тогда как ветви с $\Delta K = \pm 2$ отсутствуют, и так как почти во всех $^2\Pi$ -состояниях, по крайней мере, для больших энергий вращения, имеет место переход к случаю b , то отсюда следует, что в переходах $^2\Pi - ^2\Sigma$ для больших энергий вращения появляется только шесть главных ветвей с заметной интенсивностью. В соответствии с этим, на фиг. 117, c видно, что ветви $^SR_{21}$ и $^OP_{21}$ в полосе CN наблюдаются только для низких значений K . Дальнейшие подробности, относящиеся к интенсивности отдельных ветвей, можно найти у Ирлса [197].

При анализе полос $^2\Pi - ^2\Sigma$ каждая полоса рассматривается таким же образом, как и полоса, состоящая из одиночных линий (см. стр. 130 и далее). Для больших J тремя самыми интенсивными ветвями одной полосы являются ветви P_1 , Q_1 и R_1 , а тремя

¹⁾ Однако иногда ясно выражены только канты, соответствующие самой короткой и самой большой длине волны, в особенности если постоянные B' и B'' сильно отличаются одна от другой.



Фиг. 117. Диаграммы Форграта типичных полос $2\Pi - 2\Sigma$.

(a) — полоса CdH 4409 Å; (б) — полоса MgH 5203 Å; (в) — полоса CN 5473 Å (см. фиг. 23).
Ординатой служит соответственно J или K , а не m , как на предыдущих диаграммах Форграта.

самыми интенсивными ветвями другой — ветви P_2 , Q_2 и R_2 , причем правильность нумерации и идентификации этих ветвей можно проверить с помощью комбинационных соотношений, подобных (4.47) и (4.48). Значения $\Delta_2 F_2''$ и, следовательно, вращательные постоянные нижнего состояния (${}^2\Sigma$) получаются из следующих соотношений (см. фиг. 116):

$$\begin{aligned}\Delta_2 F_1''(K) &= R_1(K-1) - P_1(K+1), \\ \Delta_2 F_2''(K) &= R_2(K-1) - P_2(K+1).\end{aligned}\quad (5.54)$$

Как и для переходов ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ (см. выше), $\Delta_2 F_1''$ и $\Delta_2 F_2''$ отличаются, вообще говоря, лишь на небольшую постоянную величину 2γ . Из среднего значения $\Delta_2 F''$ можно получить очень точные значения B и D для нижнего состояния. Для того случая, когда наблюдаются также ветви-сателлиты, существует следующий превосходный способ проверки того, правильно ли мы идентифицируем и нумеруем эти ветви. Из фиг. 116 мы видим, что должны иметь место следующие соотношения:

$$\begin{aligned}R_1(K-1) - P_1(K+1) &= R_{21}(K-1) - P_{21}(K+1), \\ R_2(K-1) - P_2(K+1) &= R_{12}(K-1) - P_{12}(K+1).\end{aligned}\quad (5.55)$$

Эти комбинационные соотношения строго соблюдаются, даже если учитывать Λ -удвоение.

Кроме того, если наблюдаются ветви-сателлиты, то дублетное расщепление для каждого вращательного уровня нижнего состояния можно определить, — совершенно независимо от любых предположений относительно его изменения, — из четырех различных комбинаций, в соответствии с фиг. 116:

$$\begin{aligned}F_1''(K) - F_2''(K) &= R_{12}(K) - Q_1(K) = Q_{12}(K) - P_1(K) = \\ &= R_2(K) - Q_{21}(K) = Q_2(K) - P_{21}(K).\end{aligned}\quad (5.56)$$

Из этих отдельных расстояний между компонентами дублета получается, согласно (5.6), константа γ спиновой связи.

Для верхнего состояния мы должны вычислить

$$\Delta_2 F_i'(K) = R_i'(K) - P_i'(K).\quad (5.57)$$

Из этих комбинационных разностей мы опять получим, как и для переходов ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$, эффективные значения B и D для одной только Λ -компоненты, ${}^2\Pi_{1/2}$ и ${}^2\Pi_{3/2}$ соответственно. Эффективные значения B и D для другой Λ -компоненты можно получить с помощью приема, аналогично приведенному выше для ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$; подобным же образом можно получить величину Λ -расщепления.

Мы можем решить двумя различными путями, которая из двух компонент верхнего состояния будет ${}^2\Pi_{1/2}$, а которая будет ${}^2\Pi_{3/2}$, т. е. решить, будет ли терм ${}^2\Pi$ нормальным или обращенным. Во-первых, мы можем решить этот вопрос, исходя из величины Λ -расщепления (т. е. из комбинационного дефекта), в обеих полосах дублета; согласно стр. 169, для ${}^2\Pi_{3/2}$ Λ -удвоение значительно меньше, чем для ${}^2\Pi_{1/2}$, по крайней мере, для малых значений J (случай a). Во-вторых, при решении того же вопроса можно исходить из факта, что для данной пары полос число выпадающих вблизи нулевого промежутка линий различно, как это можно видеть из фиг. 116.

Величину дублетного расщепления состояния ${}^2\Pi$ также можно вывести из наблюдаемых на опыте ветвей. Соответствующие комбинации можно получить из фиг. 115 и 116. Более подробный анализ полос ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ дан, например, у Алми и Хорсфола [63].

Примерами переходов ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$, кроме уже упомянутых выше, являются α -полосы ВО [373], для которых верхнее состояние представляет собой обращенный терм. Другие переходы этого типа наблюдаются для гидридов щелочно-земельных элементов (BeH [541], MgH [277], CaH [342a], SrH [649a] и BaH [233b], [239]), а также для ZnH [652], CdH [658] и HgH [353]. Все они имеют нормальные состояния ${}^2\Pi$. У Мэлликена [513] дано подробное рассмотрение тонкой структуры полос ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$, а также распределения интенсивности в этих полосах.

Фиг. 115 и 116 отвечают случаю ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^+$. Переходы ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^-$ совершенно аналогичны, но для них имеет место соответствующее изменение симметрии $+$ — (см. выше для ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^-$). Примеры переходов ${}^2\Pi - {}^2\Sigma^-$ до сих пор неизвестны.

В случае одинаковых ядер переходы ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ могут иметь место только для ионизованных молекул. Однако до сих пор эти переходы не наблюдались. В каждой полосе эти переходы давали бы чередование интенсивностей, подобное тому, которое имеется для переходов ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$.

Переходы ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$. В случае переходов ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ наблюдаются точно такие же ветви, как и в случае переходов ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$. Как и раньше, для среднего дублетного расщепления состояния ${}^2\Pi$ каждая полоса имеет четыре характерных канта. Различие состоит только в том, что относительные интенсивности ветвей несколько отличны и что в начальной части ветвей отсутствуют другие линии. То, что последнее обстоятельство действительно имеет место, читатель может легко видеть сам из диаграммы уровней энергии.

Примером переходов ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ являются ультрафиолетовые полосы ОН [661], полосы HCl⁺ [536], γ -полосы NO [618] и полосы Балдет-Джонсона CO⁺ [142] (см. фиг. 11, а). Все это переходы ${}^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$. Известны два примера переходов ${}^2\Sigma^- - {}^2\Pi$ — полоса CN 3900 Å [513] и полоса MgH 4400 Å [277].

Переходы ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ и ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$. В общем случае, т. е. когда состояние ${}^3\Pi$ приближается к случаю а, эти переходы еще более сложны, чем переходы ${}^2\Pi(a) - {}^2\Sigma$. Каждая компонента терма ${}^3\Sigma$ может комбинировать с каждой компонентой терма ${}^3\Pi$, причем в результате каждой комбинации возникает одна ветвь Р, одна ветвь Q и одна ветвь R. Поэтому в общем случае имеется $3 \times 3 \times 3 = 27$ ветвей. Все 27 ветвей для такого перехода были впервые найдены и проанализированы Пирсом [557] в полосе 3400 Å РН. Другой пример такой структуры представляет собой хорошо известная первая положительная группа N₂ (см. фиг. 8, [528]).

Если состояние ${}^3\Pi$ приближается к случаю b, то многие из 27 ветвей исчезают или становятся очень слабыми. Мы будем иметь только девять главных ветвей, — ветви Р, Q и R для каждой из трех компонент триплета, — так как в этом случае интенсивность всех ветвей с $\Delta J = \Delta K$ исчезающе мала (см. стр. 181). Примером может служить полоса NH 3300 Å [240].

Мы не можем здесь вдаваться в подробности структуры этих полос. Кроме той литературы, ссылки на которую мы уже приводили ранее, читатель может обратиться также к работам Дикке и Мошли [190], Будо [139], [141], Чэллакомба и Алми [152] и Джильберта [260]; в этих работах можно также найти подробности, относящиеся к определению вращательных констант и мультиплетных расщеплений.

Переходы $\Pi \longleftrightarrow \Sigma$ более высоких мультиплетностей. Единственный наблюдаемый на практике случай переходов $\Pi \longleftrightarrow \Sigma$, мультиплетности которых выше трех, является переход ${}^4\Sigma - {}^4\Pi$ для O₂⁺, так называемые первые отрицательные полосы кислорода. Нэвину [530] удалось идентифицировать в каждой из полос 40 из 48 возможных ветвей и определить вращательные постоянные (см. также [866], [867]). Теоретическое обсуждение структуры переходов ${}^4\Sigma - {}^4\Pi$ можно найти у Будо [140]¹⁾.

Переходы ${}^1\Pi - {}^1\Pi$. Если пренебречь Λ -удвоением, то можно считать, что подобно переходу ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ переход ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ имеет ветви Р, Q и R; однако ветвь Q здесь слабая и ее интенсивность быстро уменьшается с увеличением J, так как $\Delta\Lambda = 0$ (см. стр. 181). Если же мы примем во внимание

¹⁾ Кроме перехода ${}^4\Sigma - {}^4\Pi$ в молекуле O₂⁺ сравнительно недавно был обнаружен также переход ${}^7\Pi - {}^7\Sigma$ в молекулах MnH [868], [869], MnF [736], MnCl, MnBr [858], [736]), MnJ [736] FeCl [858]. (Прим. ред.)

Λ -удвоение, то каждая линия разделится на две компоненты, как это показано на фиг. 118 (при переходе ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$, в отличие от этого, Λ -удвоение уровней не вызывает расщепления линий; см. фиг. 112). Причина того, что для данной комбинации $J' - J''$ получаются только две линии, а не четыре, заключается, как можно непосредственно усмотреть на фиг. 118, в правиле отбора « $+$ $\leftrightarrow$ $-$ ». Таким образом, полоса ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ имеет шесть ветвей, из которых две ветви Q имеют очень слабую интенсивность.

Из фиг. 118 мы видим, что первыми линиями ветвей являются $P(2)$, $Q(1)$ и $R(1)$. Поэтому в серии (4.27), которую образуют ветви P и R , отсутствуют три линии (см. нижнюю часть фиг. 118), а не одна, как при переходах $\Sigma \rightarrow \Sigma$.

Если область вблизи нулевой линии и канта не разрешена и при больших значениях J наблюдаются только ветви P и R , то полоса ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ имеет, с первого взгляда, тот же вид, что и полоса ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$. Однако при переходе ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ расщепление линий увеличивается линейно с K (см. стр. 186), тогда как при переходе ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ расщепление, вообще говоря, растет пропорционально квадрату J (см. стр. 169), так как Λ -удвоение каждого состояния ${}^1\Pi$ увеличивается пропорционально квадрату J . На основании этого мы можем отличить один тип перехода от другого (если мы еще не можем сказать, зная какое соединение является носителем системы полос или исходя из других данных, имеем ли мы дело с дублетным или синглетным переходом).

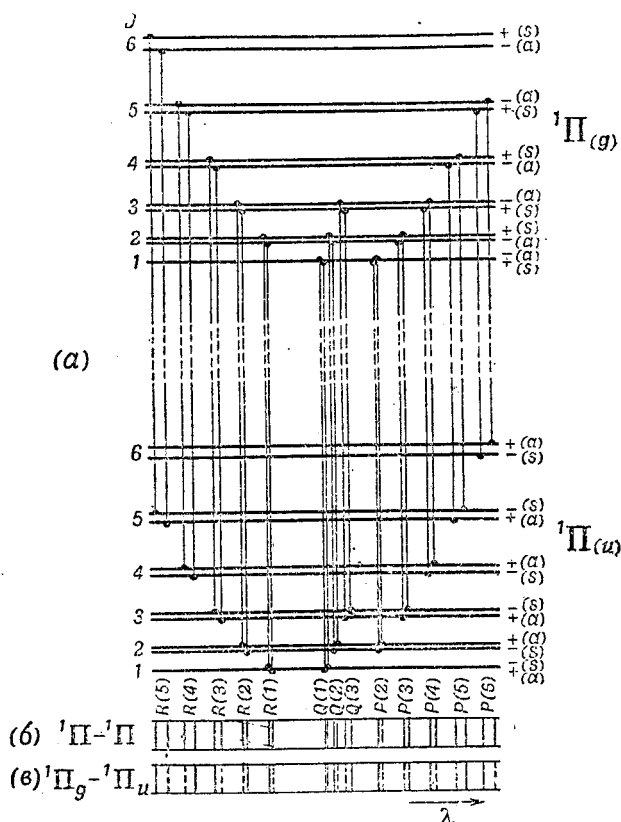
Единственным известным до сих пор примером перехода ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ для неодинаковых ядер является полоса $\text{AlH } 3380 \text{ \AA}$ [325].

При вычислении вращательных констант мы получаем значения $\Delta_2 F$ для одной или для другой Λ -компоненты двух состояний ${}^1\Pi$, пользуясь линиями, для которых верхним или нижним состоянием служит одна и та же компонента Λ -дублета. Таким путем мы получаем эффективные значения B и D двух компонент двух состояний (B^c, B^d, D^c, D^d). Средние значения этих величин являются очень хорошим приближением к истинным B и D (см. стр. 169 и далее).

Величина расщепления компонент равна сумме или разности расстояний между соседними линиями Λ -дублета верхнего и нижнего состояний (см. фиг. 118). Так как в общем случае ветви Q не наблюдаются при достаточно больших значениях J , то величину Λ -удвоения для отдельных уровней нельзя определить непосредственно из расщепления линий. Однако приближенное значение этой величины можно получить из эффективных значений B согласно (5.23) и (5.24).

В случае молекул с одинаковыми ядрами терм ${}^1\Pi_u$ может комбинировать только с ${}^1\Pi_g$. На фиг. 118 в скобках добавлены обозначения s и a , соответствующие переходу ${}^1\Pi_g \rightarrow {}^1\Pi_u$ (для перехода ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Pi_g$ знаки s и a надо всюду переменить местами). На схематической спектрограмме фиг. 118, a линии, соответствующие антисимметричным уровням, обозначены пунктиром. Можно видеть, что в данной ветви в результате различных статистических весов уровней s и a , сильные и слабые уровни опять чередуются. Однако теперь всегда имеются две ветви с обратным чередованием интенсивности, лежащие близко одна к другой. Поэтому, если Λ -дублеты не разрешены, то в результирующей ветви нет заметного чередования интенсивности. Когда спин ядра равен нулю, то в каждой отдельной ветви каждая вторая линия выпадает (пунктирные линии на фиг. 118). Однако даже и тогда при поверхностном рассмотрении должно показаться, что имеется только одна ветвь без всяких выпадающих линий. Из фиг. 118, a мы видим, что линии с четным номером смещены

от среднего положения в одну сторону, а линии с нечетным номером — в другую сторону. Этот эффект называется „колебанием“. Нужно ожидать, что такое „колебание“ будет также иметь место, хотя и в меньшей степени, если линии не исчезают, а имеется только чередование интенсивностей и Λ -дублеты не разрешены, так как неразрешенный дублет, состоящий из сильной и слабой линии, будет казаться сдвинутым в сторону более интенсивной линии.



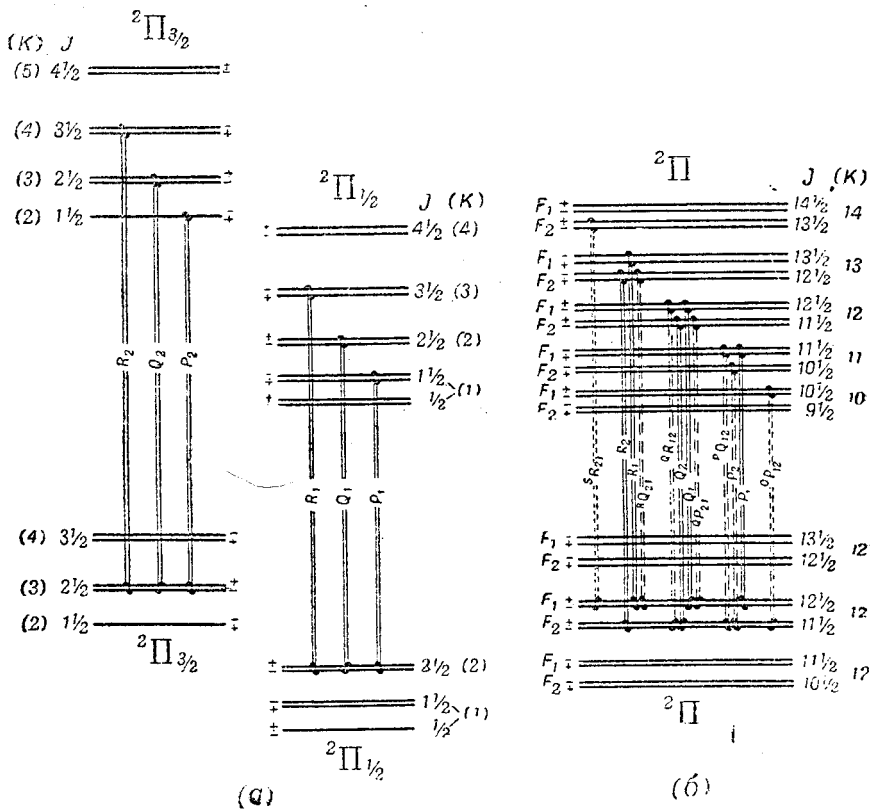
Фиг. 118. Диаграмма уровней энергии для первых линий перехода $1\Pi - 1\Pi$. Λ -удвоение как уровней, так и линий сильно преувеличено.

Значения B в верхнем и нижнем состояниях взяты одинаковыми. Вследствие этого, расстояние между соседними линиями ветви Q нельзя изобразить в том же масштабе. Схематическая spectroграмма (в) относится к случаю одинаковых ядер, причем линии, соответствующие антисимметричным уровням, изображены пунктиром.

До сих пор известен только один пример переходов $1\Pi - 1\Pi$ для молекул с одинаковыми ядрами — система полос S_2 , открытая Деландром и д'Азамбуя в фиолетовой и близкой к ультрафиолетовой области и проанализированная Дикке и Лохте-Хольтгревеном [189] и Копферманом и Швейтцером [418]. Эта система полос представляет собой переход $1\Pi_g - 1\Pi_u$ (см. фиг. 118, в). Ясно видно „колебание“ в тонкой структуре полосы.¹⁾

¹⁾ Переход $1\Pi - 1\Pi$ недавно был обнаружен также в спектре испускания N_2 [812].
Прим. ред.)

Переходы ${}^2\Pi - {}^2\Pi$. Когда оба состояния ${}^2\Pi$ перехода ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ принадлежат к случаю *a*, то имеет место правило отбора $\Delta\Sigma = 0$ (см. стр. 180). Вследствие этого полоса ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ расщепляется на две полосы: ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ и ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$. Из фиг. 119, *a* видно, что структура каждой из этих полос похожа на структуру перехода ${}^1\Pi - {}^1\Pi$, т. е. каждая полоса имеет шесть ветвей, которые образуют три пары ветвей: две ветви *P*, две ветви *Q* и две ветви *R*, причем обе ветви *Q* имеют очень малую интенсивность.



Фиг. 119. Диаграмма уровней энергии, поясняющая тонкую структуру полосы ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ (а) — в случае Гунда *a* [${}^2\Pi$ (а) — ${}^2\Pi$ (а)], (б) — в случае Гунда *b* [${}^2\Pi$ (б) — ${}^2\Pi$ (б)].

Приведена только одна линия каждой полосы. Обозначения ветвей указаны только для каждой пары компонент Λ -дублета, а не для каждой компоненты в отдельности. Изображенные на диаграмме (б) точечным пунктиром ветви отсутствуют, когда оба состояния ${}^2\Pi$ принадлежат к строгому случаю Гунда *b*.

Таким образом, полоса ${}^2\Pi(a) - {}^2\Pi(a)$ имеет всего двенадцать ветвей. Так как Λ -расщепление всегда мало и так как ветви *Q* очень слабы, то каждая полоса дублета имеет только один кант. Расстояние между кантами дублета приблизительно постоянно для всех полос системы.

Обе компоненты дублета отличаются одна от другой числом исчезающих линий в начале ветвей и величиной Λ -расщепления, которое значительно больше для ${}^2\Pi_{1/2}$, чем для ${}^2\Pi_{3/2}$. Благодаря этому различию мы можем решить, какая полоса представляет собой переход ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$, а какая ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$. Определение вращательных постоянных можно произвести отдельно для каждой компоненты, пользуясь приемом, в точности соответствующим приему, описанному для полос ${}^1\Pi - {}^1\Pi$. Величина дублетного расщепления полосы (расстояние между нулевыми линиями двух компонент) равна разности или сумме дублетных расщеплений двух рассматриваемых состояний в зависимости от того, явля ются

ли эти два состояния состояниями одного и того же типа (оба нормальные или оба обращенные; фиг. 119), или же принадлежат к двум различным типам (одно обращенное, а другое нормальное). Дублетное расщепление состояний нельзя определить непосредственно из рассмотрения полос. Однако можно получить приближенные значения этих величин из теоретических формул для вращательных уровней состояний $^2\Pi$ (см. стр. 171, а также Мэлликен [513]).

Если оба состояния $^2\Pi$ приближаются к случаю b , то имеет место правило отбора $\Delta K=0, \pm 1$, а также еще одно правило, заключающееся в том, что ветви с $\Delta K \neq \Delta J$ имеют очень малую интенсивность. Отсюда следует (см. фиг. 119, b), что имеется опять двенадцать главных ветвей (переходы, изображенные на фиг. 119, b сплошными линиями), которые соответствуют аналогичным ветвям для случая a . Если не рассматривать Λ -удвоения и пренебречь слабыми ветвями Q и ветвями-сателлитами, то можно считать, что структура полос совершенно такая же, как и структура полос перехода $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$. Однако в результате Λ -удвоения каждая компонента дублета, в свою очередь, расщепляется на две компоненты. Ветви-сателлиты с $\Delta K \neq \Delta J$, обозначенные на фиг. 119, b пунктирными линиями, обычно не наблюдаются.

Может случиться, что в обоих состояниях $^2\Pi$ для малых J будет иметь место случай a , а для больших J — случай b . Тогда, как можно легко убедиться путем сравнения фиг. 119, a и b , двенадцать ветвей случая a для малых J превратятся в двенадцать главных ветвей случая b для больших J . При больших J имеют место характерные дублетные ветви (Λ -удвоение не учитывается), расстояние которых друг от друга увеличивается с уменьшением числа J .

Для молекул с одинаковыми ядрами чередование интенсивности в каждой из двух компонент дублета совершенно аналогично чередованию интенсивностей при переходе $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi$.

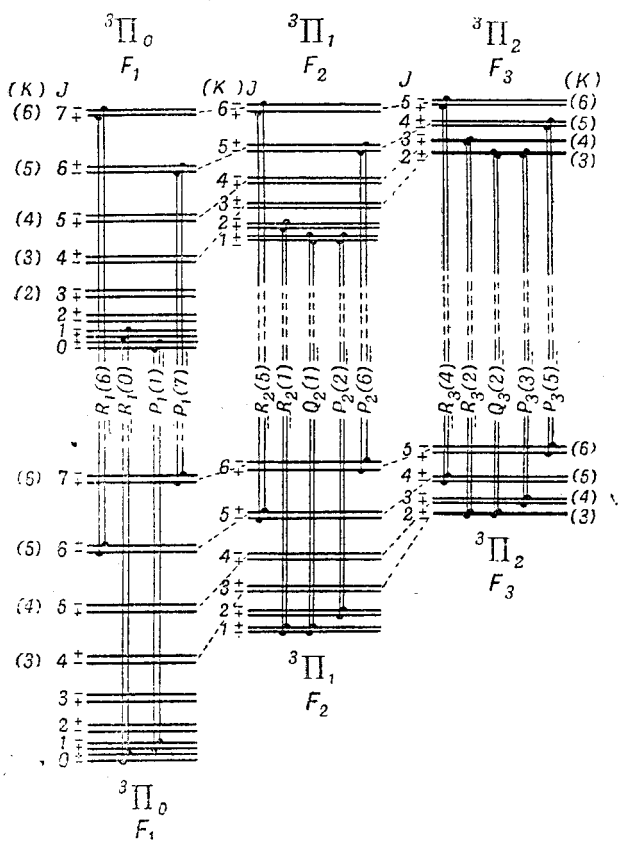
До сих пор были подробно исследованы четыре примера переходов $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$, а именно полосы NO , MgH , SiF и O_2^+ , причем последний случай соответствует переходу $^2\Pi_u \rightarrow ^2\Pi_g$. В полосах MgH [275] оба терма $^2\Pi$ приближаются очень близко к случаю b , тогда как для полос NO имеет место вышеупомянутый промежуточный случай [369]. Очень вероятно, что случай a применим к обоим участвующим в переходе состояниям полос PO и NS , но тонкая структура этих полос пока не исследовалась.

Если одно состояние $^2\Pi$ приближается к случаю a , а другое — к случаю b , то не имеет места ни правило $\Delta \Sigma=0$, ни правило $\Delta K=0, \pm 1$. Появляются как ветви-сателлиты с $\Delta K \neq \Delta J$ (изображенные на фиг. 119 пунктирными линиями), так и ветви с $\Delta K = \pm 2$ (указанные точечным пунктиром). Из фиг. 119 видно, что всего имеется двадцать четыре ветви, которые всегда расположены парно (Λ -удвоение), причем все семь ветвей Q имеют очень малую интенсивность. Примером такого случая служат ультрафиолетовые полосы O_2^+ [653], [123] и α -полосы SiF [210]. Из фиг. 119, b мы видим, что дублетное расщепление нижнего и верхнего состояний можно вычислить непосредственно из ветвей. Подробности можно найти в литературе, ссылки на которую приводились выше.

Переходы $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$. Переходы $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ совершенно аналогичны переходам $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ с тем исключением, что в том случае, когда оба состояния $^3\Pi$ принадлежат к случаю a , полоса состоит из трех компонент (вместо двух), а именно $^3\Pi_0 \rightarrow ^3\Pi_0$, $^3\Pi_1 \rightarrow ^3\Pi_1$ и $^3\Pi_2 \rightarrow ^3\Pi_2$. Поэтому каждая полоса имеет три канта и состоит из трех ветвей R и трех ветвей P (если не учитывать Λ -удвоения и слабых ветвей Q)¹⁾. То же самое имеет место,

¹⁾ Полоса $^3\Pi_0 \rightarrow ^3\Pi_0$ не имеет ветви Q (см. стр. 181).

если оба термина принадлежат к случаю b или при усилении вращения переходят равномерно от случая a к случаю b . В последнем случае для больших K мы имеем тройную ветвь P и тройную ветвь R (если не принимать во внимание Δ -удвоение). Эти ветви ясно видны на спектрограмме полосы N_2 на фиг. 22. Можно видеть, что расстояние между линиями каждого триплета увеличивается при уменьшении K , образуя в конце три отдельных канта. Фиг. 120 показывает такой процесс возникновения шести ветвей.



Фиг. 120. Диаграмма уровней энергии, поясняющая тонкую структуру перехода ${}^3\Pi - {}^3\Pi$. Принимается, что как для верхнего, так и для нижнего состояния имеет место очень быстрый переход от случая Гунда a к случаю Гунда b . Δ -расщепление сильно преувеличено. Для всех ветвей, кроме ветвей Q , которые не наблюдаются при высоких значениях J , показана только первая линия каждой ветви, а также только одна линия с большим значением J . Мы видим, как для больших J появляются триплетные ветви R и P . Для молекулы с одинаковыми ядрами в верхнем состоянии все положительные уровни симметричны, а все отрицательные антисимметричны (${}^3\Pi_g$), а в нижнем состоянии отрицательные уровни симметричны, положительные антисимметричны (${}^3\Pi_u$) или же имеет место обратный случай ${}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$. Для самых нижних уровней значения K не указаны, так как в случае Гунда a они остаются неопределенными. Формально, конечно, можно продолжить значения K от высших уровней к низшим, но полученные таким образом значения K не всегда соответствуют тем значениям, которые должны были бы получиться, если бы переход к случаю Гунда b действительно осуществился. Например, строго говоря, три самых низких уровня ${}^3\Pi_0$ принадлежат к $K=1$.

Примером перехода ${}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ (одинаковые ядра) является полоса N_2 . На фиг. 22 нельзя заметить чередования интенсивности, так как Δ -дублеты не разрешены (ср. с поведением ${}^1\Pi - {}^1\Pi$). При несколько большем разрешении в каждой отдельной ветви можно обнаружить расщепление и в то же самое время чередование интенсивности [344], [446], [167]. Наблюдались также первые линии слабых ветвей Q [274].

Полосы Свана C_2 (см. фиг. 7) и система ультрафиолетовых полос C_2 связаны с переходами ${}^3\Pi_g - {}^3\Pi_u$; структура этих полос похожа на структуру полос N_2 [390], [635], [139], [227] с той только разницей, что здесь даже при большой дисперсии нет чередования интенсивности, а имеется лишь „колебание“ вследствие того, что спин ядра углерода равен нулю (см. переходы ${}^1\Pi - {}^1\Pi$).

Переходы ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ для неодинаковых ядер были наблюдаемы и проанализированы для TiO [155] и ZrO [471].

Теоретически распределение интенсивности в полосах ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ было вычислено Будо [141].

При вычислении вращательных констант, прежде всего, надо определить для трех компонент полосы все комбинационные разности $\Delta_2 F(J)$ для верхнего и нижнего состояний, а затем определить значения B и D из среднего значения $\Delta_2 F(J)$ (см. Будо [139]).

Переходы $\Pi \leftrightarrow \Delta$. Для ${}^1\Pi \leftrightarrow {}^1\Delta$ переходов мы получим точно такие же шесть ветвей, как и для переходов ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ (фиг. 118). Поэтому нам нет необходимости приводить для этого случая специальную диаграмму уровней энергии. Переходы ${}^1\Pi \leftrightarrow {}^1\Delta$ отличаются от переходов ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ только тем, что ветви Q очень интенсивны ($\Delta\Lambda \neq 0$; см. стр. 153) и что вблизи нулевой линии выпадает большее число линий. Как легко видеть, первыми линиями для ${}^1\Pi - {}^1\Delta$ являются $P(2)$, $Q(2)$ и $R(2)$, а для ${}^1\Delta - {}^1\Pi$ ими будут $P(3)$, $Q(2)$, $R(1)$.

Спектрограмма полосы NH 3240 Å, приведенная на фиг. 21, представляет собой переход ${}^1\Pi - {}^1\Delta$ (см. Пирс [558] и Дикке и Блю [187]). Отчетливо видны шесть ветвей, образующие три пары (ветви каждой пары очень близко отстоят одна от другой). Эти пары при малых J не разрешаются. Кроме того, можно видеть, что линии $P(1)$, $R(0)$, $R(1)$, $Q(0)$ и $Q(1)$ действительно выпадают. Другие полосы такого рода наблюдались для H_2 и He_2 [47], [33].

Переходы ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Delta$, ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Delta$, ... аналогичны переходам ${}^2\Pi - {}^2\Pi$, ${}^3\Pi - {}^3\Pi$, ... с той только разницей, что теперь ветви Q очень интенсивны. До тех пор пока оба состояния принадлежат к одному и тому же случаю связи, имеется двенадцать интенсивных главных ветвей для ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Delta$ и восемнадцать интенсивных главных ветвей для ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Delta$, которые группируются попарно (Λ -удвоение). В самом общем случае, т. е. если оба термина принадлежат к различным случаям связи, имеется двадцать четыре ветви для ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Delta$ и пятьдесят четыре ветви для ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Delta$.

Примерами переходов ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ служат полоса CH 4315 Å и соответствующая полоса SiH [593]. Переходы ${}^3\Delta \leftrightarrow {}^3\Pi$ еще не исследовались¹⁾.

Переходы $\Delta - \Delta$. Переходы ${}^1\Delta - {}^1\Delta$ похожи на переходы ${}^1\Pi - {}^1\Pi$ во всех деталях с тем только исключением, что в начале каждой ветви выпадает еще одна линия и что Λ -удвоение много меньше. До настоящего времени такие переходы не наблюдались.

Аналогичным образом, переходы ${}^2\Delta - {}^2\Delta$ и ${}^3\Delta - {}^3\Delta$ похожи на переходы ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ и ${}^3\Pi - {}^3\Pi$, соответственно во всем, кроме выпадающих линий и Λ -удвоения. Гейдос и Пирс [245] нашли одну компоненту ${}^2\Delta_{5/2} - {}^2\Delta_{5/2}$ перехода ${}^2\Delta - {}^2\Delta$ в спектре NiH (см. также А. Хеймер [288]). Махант [477] попытался идентифицировать полосы VO , возникающие в электрической дуге, содержащей ванадий, как переход ${}^2\Delta - {}^2\Delta$. Переходы ${}^3\Delta - {}^3\Delta$ пока не были обнаружены.

Структура полос в случаях c и d . До сих пор, когда мы рассматривали различные типы полос, всегда предполагалось, что участвующие в переходе электронные состояния принадлежат к случаю a , или к случаю b , или же к случаю промежуточному между этими двумя.

¹⁾ Однако в случае N_2 был обнаружен переход ${}^3\Delta_g - {}^3\Sigma_u$ [811]. (Прим. ред.)

Так как случай *c* можно рассматривать как случай *a* с чрезвычайно большим мультиплетным расщеплением, то структуры полос в случае *c* почти такие же, как и в случае *a*, с той только разницей, что S и Σ уже не являются истинными квантовыми числами, и поэтому правила отбора $\Delta S = 0$ и $\Delta \Sigma = 0$ уже неприменимы. Электронные состояния комбинируют между собой в соответствии с правилом отбора $\Delta \Omega = 0, \pm 1$. Структура полос с данными Ω' и Ω'' точно такого же типа, как и для вышеописанных синглетных полос: структура полос, связанных с переходом, отвечающим $\Delta \Omega = 0$ при $\Omega \neq 0$, похожа на структуру полос $^1\Pi - ^1\Pi$; структура полос при $\Delta \Omega = 0$ и $\Omega = 0$ похожа на структуру полос $^1\Sigma - ^1\Sigma$; структура полос при $\Delta \Omega = \pm 1$ похожа на структуру полос $^1\Pi - ^1\Sigma$ или $^1\Delta - ^1\Pi$ соответственно в зависимости от того, равно Ω нулю или нет.

Состояния Σ всегда принадлежат к случаю *b*, даже когда все другие состояния рассматриваемой молекулы принадлежат к случаю *c*. Примером таких переходов служат видимые полосы поглощения галоидов, которые по внешнему виду похожи на полосы $^1\Sigma - ^1\Sigma$, но для которых в действительности верхнее состояние представляет собой компоненту $^3P_0^+$ термина $^3\Pi$ с чрезвычайно большим расщеплением (см. Мэлликен [516]). Поэтому эти переходы можно также обозначать, как переходы $0^+ - 0^+$.

В случае *d* структура полос похожа на структуру полос для переходов $\Sigma - \Sigma$, причем каждая линия расщепляется на некоторое число компонент в соответствии со связью $L - R$. Чистый случай *d* наблюдается, однако, очень редко. С другой стороны, переходные случаи от *a* или *b* к *d* встречаются относительно часто. Структура полос в этих случаях очень сложна. Так как такие структуры на практике имеют место только для высших возбужденных уровней H_2 и He_2 , то мы не будем их подробно рассматривать. Читатель, желающий подробнее познакомиться с этим вопросом, может обратиться к статье Вейцеля [33].

Общие замечания о технике анализа мультиплетных полос. Не всегда легко решить, к какому из рассмотренных выше типов относится наблюдаемая на опыте система полос. Первым шагом такого анализа всегда должно быть выделение ветвей (см. стр. 142). Число и вид найденных ветвей уже сами по себе характеризуют тип полосы, но мы должны также иметь в виду, что некоторые ветви могут остаться незамеченными. Из различных возможных типов полос надо выбрать наиболее вероятный и затем попытаться определить нумерацию линий в ветвях с помощью вычисления комбинационных разностей, как это было описано выше. Если комбинационные разности и изменение расщепления уровней, получаемое из расщепления линий (если такое расщепление наблюдается), согласуются во всех деталях с теми же величинами, полученными теоретически на основании того, какой тип полосы по нашим предположениям имеет место, то тогда исследованные полосы действительно должны принадлежать к этому типу. При этом становится также очевидным, какие электронные состояния участвуют в образовании полос. Если согласия с теоретическими расчетами не получается, нужно попробовать подобрать другие типы полос.

Пусть, например, мы наблюдаем систему полос, которые на некотором расстоянии от канта разрешаются на две дублетные ветви. Эти ветви идут параллельно друг другу, и их расщепление увеличивается с увеличением энергии вращения. Тогда можно считать, что мы имеем дело с переходом $^2\Sigma - ^2\Sigma$ или $^1\Pi - ^1\Pi$ (если предположить, что ветви *Q* слишком слабы для того, чтобы их можно было наблюдать при переходе $^1\Pi - ^1\Pi$). Мы можем решить, с каким случаем мы в действительности имеем дело, рассматривая изменение дублетного расщепления в ветвях. Если это последнее возрастает линейно с порядковым номером линий, то мы имеем переход $^2\Sigma - ^2\Sigma$; если же оно возрастает пропорционально квадрату этого номера, то мы имеем переход $^1\Pi - ^1\Pi$.

Чтобы определить момент инерции и меядерное расстояние двухатомной молекулы, а также чтобы узнать, чему равна теплота диссоциации молекулы (см. гл. VII), мы должны исследовать мультиплетную структуру соответствующего спектра. Указанные величины играют важную роль в применениях полосатых спектров. По вопросу их определения

уже имеется обширный материал, который, однако, оказывается еще далеко недостаточным, если принять во внимание огромное разнообразие двухатомных молекул и их возможных электронных состояний.

с) Запрещенные электронные переходы

Кроме переходов, с которыми мы имели дело в предыдущем разделе, при некоторых условиях возникают также такие переходы, которые противоречат правилам отбора, приведенным в подразделе а). Эти переходы называются „запрещенными“. Их можно наблюдать в поглощении, если пользоваться очень толстыми слоями поглощающего вещества (значительно толще, чем это необходимо для наблюдения обычных разрешенных переходов). В испускании эти переходы возникают лишь при совершенно особых условиях возбуждения. Могут возникнуть не только целые системы полос малой интенсивности, в противоречии с тем или иным правилом отбора, но могут появиться также в полосах какой-либо запрещенной системы полосы очень слабые ветви, запрещенные обычными правилами отбора. В дальнейшем мы будем рассматривать только первый тип запрещенных переходов.

Появление запрещенных переходов может объясняться одной из трех следующих причин (см. также А. А.)

1. Правило отбора, которому противоречит данный переход, может соблюдаться только в первом приближении.

2. Правило отбора может соблюдаться для дипольного излучения и не соблюдаться для квадрупольного излучения или для магнитного дипольного излучения.

3. Правило отбора может соблюдаться только для совершенно свободной и не испытывающей никаких влияний молекулы и может не соблюдаться в присутствии внешних полей, при столкновении с другими молекулами и т. п. (вынужденное дипольное излучение).

Нарушение приближенных правил отбора. Первый случай имеет место для правила отбора $\Delta S = 0$, которое соблюдается все менее и менее строго при увеличении атомного номера. Действительно, интеркомбинации синглет-триплет наблюдались даже для такой относительно легкой молекулы, как СО. Здесь мы имеем переход ${}^3\Pi - {}^1\Sigma$ (полосы Камерона), который может наблюдаться при поглощающем слое, толщина которого равна 1 м (или больше) при атмосферном давлении, тогда как для соответствующего разрешенного перехода ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ толщина слоя поглощающего вещества, равная доле миллиметра, является уже достаточной [332], [252]. Подобные интеркомбинации наблюдались также для N_2 [684], [396], для галоидных соединений Ga и In [495], [701] и для молекул галоидов [516]. Для более тяжелых молекул эти интеркомбинации дают очень интенсивные полосы испускания и поглощения (переход к случаю связи с). Теоретическое распределение интенсивности в полосах ${}^3\Pi \longleftrightarrow {}^1\Sigma$ рассмотрено Будо [141].

Другим примером является нарушение правила отбора, гласящего, что $\Delta K = 0$ запрещено для переходов $\Sigma - \Sigma$. Для всех двухатомных молекул это правило соблюдается в очень хорошем приближении, но не абсолютно строго. Однако для обычных переходов $\Sigma - \Sigma$ ($\Sigma^+ - \Sigma^+$ и $\Sigma^- - \Sigma^-$) правило „+ $\longleftrightarrow$ -“ (5.29) приводит к тому же результату, как и вышеуказанное правило отбора, и поэтому переходы, нарушающие это правило, строго запрещены для дипольного излучения. Но для $\Sigma^+ - \Sigma^-$ переходы с $\Delta K = 0$ и $\Delta K = \pm 2$ представляют собой как раз такие переходы, которые разрешаются правилом „+ $\longleftrightarrow$ -“ (см. фиг. 107). Правило $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ справедливо только в некотором приближении (оно соблюдается строго только тогда, когда молекула не обладает вращательной энергией), и поэтому могут иметь место запрещенные $\Sigma^+ - \Sigma^-$ переходы с $\Delta K = 0$ (и также с $\Delta K = \pm 2$, если $S \neq 0$) с очень малой интенсивностью. Система очень слабых полос поглощения O_2 в близком ультрафиолете представляет собой такой запрещенный переход (${}^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow {}^3\Sigma_g^-$) [310], [569] ¹⁾.

Квадрупольное и магнитное дипольное излучение. Как для квадрупольного излучения, так и для магнитного дипольного излучения имеет место следующее правило отбора, относящееся к симметрии + — (см. Ван-Флек [681]):

$$+ \longleftrightarrow +, - \longleftrightarrow -, - \longleftrightarrow +. \quad (5.58)$$

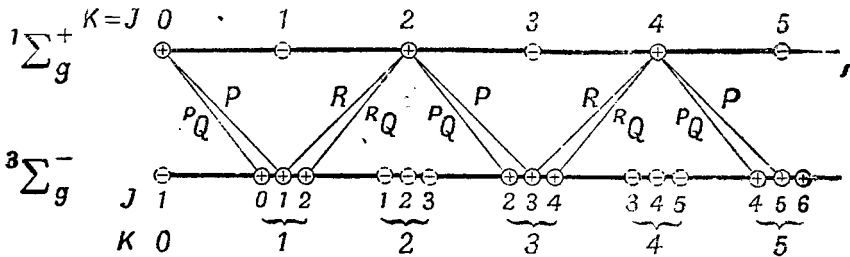
Это правило противоположно правилу (5.29). Для числа J одно и то же правило отбора (5.28) соблюдается как для магнитного дипольного излучения, так и для электрического дипольного излучения, тогда как для квадрупольного излучения имеем:

¹⁾ Недавно эта система, называемая системой полос Герцберга, была обнаружена также и в испускании [846]. (Прим. ред.)

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\left(J = 0 \longleftrightarrow J = 0, J = \frac{1}{2} \longleftrightarrow J = \frac{1}{2}, J = 1 \longleftrightarrow J = 0 \right) \quad (5.59)$$

Для молекул с разными ядрами такого рода запрещенные переходы до сих пор не наблюдались; они наблюдались, однако, для молекул с одинаковыми ядрами. Правило «сimm. $\longleftrightarrow$ антисimm.» конечно, остается для молекул неизменным. Поэтому, согласно (5.58), как это видно из фиг. 107, б, только переходы $g-g$ и $u-u$ могут появляться в виде магнитного дипольного или квадрупольного излучения, тогда как переходы $g-u$, которые являются разрешенными для обычного дипольного излучения, не имеют места.



Фиг. 121. Происхождение ветвей красных полос атмосферного кислорода ($1\Sigma_g^+ - 3\Sigma_g^-$).

Указанные пунктирными кружками уровни в случае O_2 отсутствуют. В действительности компоненты триплета в нижнем состоянии для низких значений K лежат в ином порядке, чем на диаграмме. Уровни с $J = K \pm 1$ лежат близко один от другого и ниже $J = K$.

Наиболее известным и важным примером переходов, о которых идет речь, являются полосы атмосферного кислорода, наблюдающиеся в красном солнечном спектре и представляющие собой переход $1\Sigma_g^+ - 3\Sigma_g^-$ (Мэлликен [510], [514]¹⁾). Так как здесь поглощающим слоем служит вся атмосфера, то эти полосы имеют большую интенсивность, несмотря на то, что они «запрещены». Как можно видеть из спектрограммы фиг. 73, полосы состоят из двух ветвей, имеющих форму ветвей R , и из двух ветвей, имеющих форму ветвей P . Происхождение этих ветвей объясняется фиг. 121. Так как ядерный спин кислорода равен нулю, то в обоих состояниях имеют место только симметричные уровни, которые здесь положительны, и поэтому правило (5.58) выполняется автоматически. Если предположить, что имеет место правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, то получаются как раз четыре ветви того же типа, как и ветви, наблюдаемые в действительности (две из этих ветвей представляют собой ветви Q , имеющие, однако, форму ветвей R и P соответственно). Переходы с $\Delta J = \pm 2$ отсутствуют. Отсюда следует [см. (5.29)], что мы имеем дело с магнитным дипольным излучением, а не с квадрупольным излучением (Ван-Флек [681]). Более подробное вычисление показывает, что абсолютная величина интенсивности полос находится в согласии с этим выводом²⁾. Квадрупольное излучение должно быть приблизительно в тысячу раз слабее, чем магнитное излучение³⁾.

¹⁾ Эти полосы были обнаружены также и в испускании в лабораторных условиях [833] (Прим. ред.)

²⁾ В этом случае интенсивность примерно в 1000 раз меньше, чем интенсивность обычного магнитного дипольного излучения, благодаря тому, что данный переход представляет собой интеркомбинацию (синглет-триплет).

³⁾ Полосы атмосферного кислорода представляют собой переход $\Sigma^+ - \Sigma^-$. Но в этом случае возникновение переходов не объясняется тем фактом, что правило $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ не является строгим правилом отбора (см. выше), так как переход $1\Sigma_g^+ - 3\Sigma_g^-$ строго запрещен как электрическое дипольное излучение, потому что оба состояния четные (g). Однако для молекул с неодинаковыми ядрами переходы $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ могут возникнуть с очень малой интенсивностью не только как электрические дипольные излучения, благодаря тому, что правило $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ не является строгим, но и как квадрупольное или магнитное дипольное излучение. Тонкая структура этих двух типов переходов $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ совершенно различна, как легко можно видеть из фиг. 107 и правил отбора (5.29) и (5.58). Но, как было упомянуто выше, переходы $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ для молекул с неодинаковыми ядрами еще не наблюдались.

Другой запрещенный переход, также связанный с магнитным дипольным излучением, наблюдался для кислорода: в инфракрасной области при $1,27\mu$ наблюдалась полоса атмосферного кислорода, представляющая собой переход $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$ [203], [312], [681].

Как упоминалось выше, вращательно-колебательные спектры молекул с одинаковыми ядрами (строго запрещенные, как обычное дипольное излучение) могут иметь место как квадрупольное излучение. Хотя они не отвечают электронным переходам, все же для них справедливы вышеуказанные правила отбора. Из этих правил отбора и из фиг. 107 можно непосредственно видеть, что переходы с $\Delta J = 0, \pm 2$ (ветви Q , S и O) могут иметь место между двумя колебательными уровнями данного состояния Σ_g или Σ_u . Однако такие переходы до сих пор не наблюдались, так как их интенсивность чрезвычайно мала [315].

Внужденное дипольное излучение. До сих пор мы имеем очень мало примеров вынужденного дипольного излучения, которые к тому же не получили еще достаточно полного объяснения. Та же молекула кислорода дает несколько таких переходов (кислород при высоком давлении и в жидком состоянии). Так как такие переходы не имеют места при малых давлениях и соответствующих больших толщинах поглощающего слоя, то их возникновение при высоких давлениях можно объяснить только тем, что молекулы приближаются друг к другу на близкие расстояния. Мы не будем здесь вдаваться в подробности, а сошлемся лишь на статьи [202], [612] и [219].

Кондоном [161] была рассмотрена с теоретической точки зрения возможность возникновения вращательно-колебательных спектров молекул с одинаковыми ядрами в присутствии внешнего электрического поля.

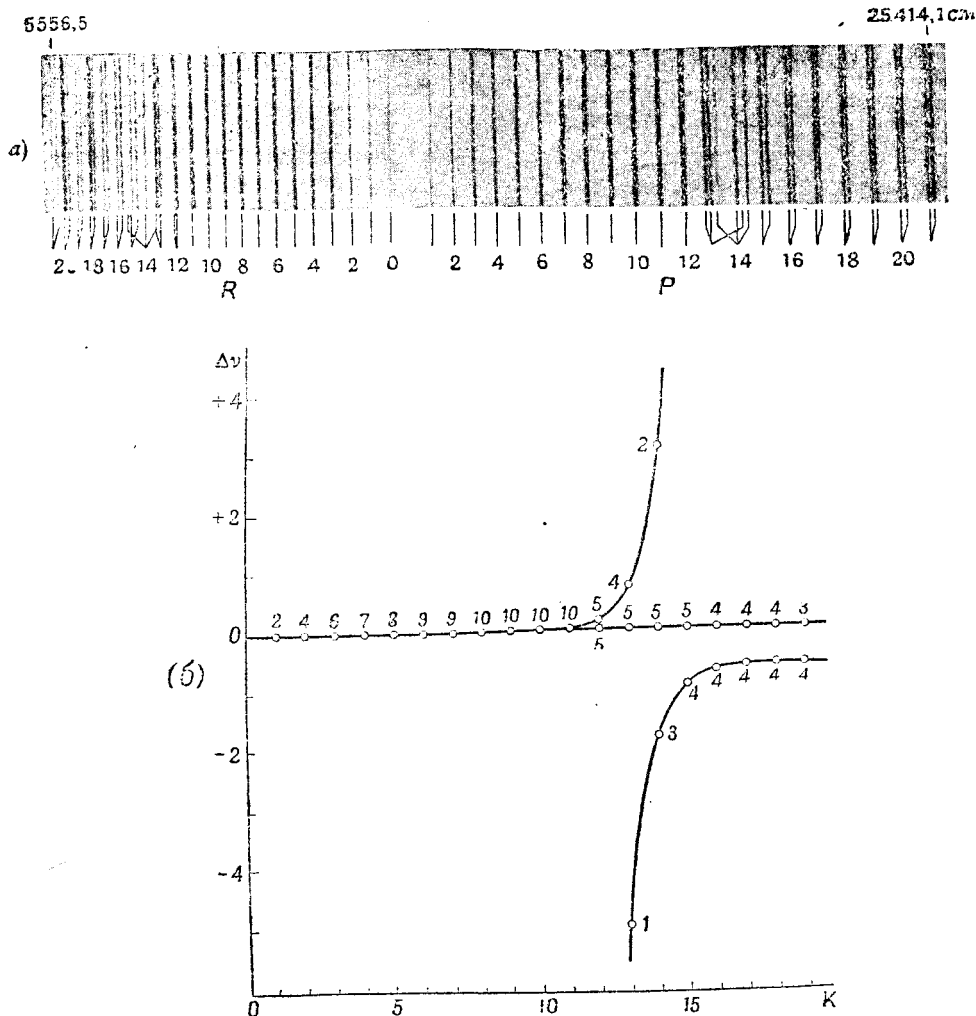
4. ВОЗМУЩЕНИЯ

Наблюдаемые явления. Мы уже вкратце упоминали в той или другой связи о том, что иногда плавный ход ветви нарушается возмущениями. В таких случаях положение одной линии или нескольких следующих одна за другой линий отклоняется в большей или меньшей степени от формулы (2.8). Иногда даже наблюдается расщепление на две линии, а для мультиплетных полос мультиплетное расщепление может стать в каком-либо месте полосы ненормально большим. Наблюдается также и такой тип возмущения, при котором интенсивность вдруг в некотором месте полосы становится необычайно малой. Смещение и ослабление интенсивности могут также встречаться одновременно. Когда происходят возмущения для некоторого числа последовательных значений J , то их поведение носит обычно резонансный характер; отклонение от нормального хода ветви с возрастанием J быстро увеличивается до максимума, а затем быстро падает опять до нуля.

На фиг. 122, *a* приведена в качестве примера спектрограмма полосы CN λ 3921 Å. Отклонение (в см^{-1}) от правильного хода в ветви P представлено графически на фиг. 122, *б*. Как из спектрограммы, так и из графического изображения, можно ясно видеть, что дублетное расщепление, незаметное при малых K , внезапно начинает очень быстро расти при $K = 12$ и затем опять уменьшается до малой величины. Однако возмущается лишь одна из компонент дублета.

Очевидно, что возмущения в тонкой структуре полосы возникают вследствие возмущений в серии вращательных термов верхнего или нижнего состояний ¹⁾. В соответствии с этим, если возмущение имеет место, например, в некоторой точке ветви P , оно будет также наблюдаться для тех же самых значений J' и J'' в соответствующей ветви R и будет принадлежать к тому же типу и иметь такую же величину, как и первое, что можно ясно видеть на фиг. 122, *a*, для полосы CN. Кроме того, возмущение имеет место также и в других полосах той же системы, которые имеют такое же, как и данная полоса, верхнее или нижнее колебательное состояние (в соответствии с тем, какое состояние является возмущенным — верхнее или нижнее).

¹⁾ Эти возмущения совершенно аналогичны возмущениям, наблюдающимся в атомных спектрах.



Фиг. 122. Возмущение в полосе 11—11 λ 3921 Å фиолетовой системы полос молекулы CN (по Дженкинсу [366]): (a) — спектрограмма; (b) — графическое представление возмущения в ветви R.

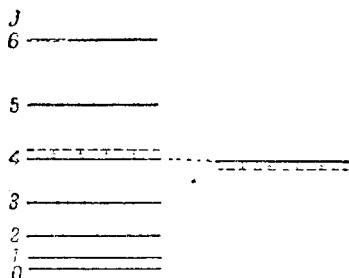
Длиными указательными линиями на спектрограмме, около которых написаны значения K , обозначены невозмущенные компоненты дублетов, а короткими линиями — возмущенные компоненты. Во всех случаях возмущенная и невозмущенная компоненты соединены между собой чертой. На фиг. 122, б показано отклонение $\Delta\nu$ линий ветви R от закономерного ее хода. Числами на кривой обозначены относительные интенсивности соответствующих линий.

Иногда величина возмущения довольно значительна. Наблюдалось отклонения от нормального положения, величина которых превышала 20 см^{-1} . В редких случаях в полосе имеется так много сильных возмущений, что анализ полосы представляет значительные трудности, так как ветви в этом случае трудно различить. Надо однако отметить, что приведенные выше комбинационные соотношения должны точно соблюдаться даже при наличии возмущений и что анализ их в принципе всегда возможен (пример такого сложного случая был исследован Герэ [251]).

Кроме этих возмущений во вращательной структуре полос, наблюдались также отклонения самих полос от правильного их расположения

в данной серии. Это означает, что один или несколько колебательных уровней имеют ненормальные положения. Такие возмущения наблюдаются, например, для CS, CN, CP, S₂, P₂ и других молекул. Эти возмущения называются колебательными в отличие от вышеупомянутых вращательных возмущений¹⁾.

Общая теория возмущений. Из волновой механики следует (см. ниже), что в результате взаимодействия различных движений в молекуле два различных состояния, имеющие случайно приблизительно равные энергии, оказывают сильное влияние одно на другое, причем это влияние тем больше, чем ближе расположены эти состояния. При этом уровни взаимно „отталкиваются“, т. е. верхний уровень смещается вверх, а нижний — вниз на одну и ту же величину. Кроме того, каждое из двух состояний получает свойства другого: оба состояния образуют нечто вроде гибрида.



Фиг. 123. Интерпретация возмущений.

Уровень $J=4$ серии слева возмущен уровнем справа, который имеет почти одинаковую энергию, но принадлежит к другой серии уровней. Направление смещения указано маленькими стрелочками.

Возникновение возмущений и объясняется взаимным отталкиванием двух состояний с приблизительно равной энергией. Мы должны только предположить, что в том месте, где наблюдается отклонение от нормального хода в серии линий, случайно расположен еще один уровень, который может, например, принадлежать к другому электронному состоянию. Далее, мы можем предположить, что этот уровень смещает один из уровней первой серии из его „нормального“ положения, как это показано на фиг. 123. Мы увидим в даль-

нейшем, что правильность такого объяснения возникновения возмущений подтверждается большим числом экспериментов.

Как упоминалось выше, при квантовомеханическом анализе атомной системы (например, молекулы), мы должны всегда начинать с идеализированной модели, пренебрегая некоторыми взаимодействиями, имеющими место в действительности. Сначала мы обычно пренебрегаем более тонким взаимодействием между электронным движением и вращением (так же как и колебанием). Затем с помощью общих квантовомеханических приемов (теория возмущений) мы вычисляем изменение собственных значений и собственных функций, получающееся в результате перехода от упрощенной модели к модели, учитывающей взаимодействие.

Предположим, что волновое уравнение невозмущенной системы (например, молекулы, для которой более тонкое взаимодействие не принимается во внимание)

$$\sum \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (5.60)$$

имеет точное решение. Пусть его собственные значения и собственные функции суть:

$$E_1^0, E_2^0, E_3^0, \dots, \psi_1^0, \psi_2^0, \psi_3^0, \dots \quad (5.61)$$

Для „возмущенной“ системы, т. е. если принять во внимание данное взаимодействие, уравнение Шредингера имеет следующий вид:

$$\sum \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi + W \psi = 0. \quad (5.62)$$

Здесь $W\psi$ — „возмущающий член“, описывающий взаимодействие. В простейшем случае

¹⁾ Бултуис и Костер [145] сомневаются в том, можно ли делать различие между колебательными и вращательными возмущениями, так как их происхождение по существу одинаково (см. ниже). Однако с экспериментальной точки зрения, такое различие полезно, так как эти два типа возмущений существенным образом различаются между собой.

W представляет собой множитель, зависящий от координат, т. е. потенциальную энергию возмущения, которая прибавляется к потенциальной энергии V . Он может быть также и дифференциальным оператором, т. е. $W\psi$ может содержать производные ψ . Однако частные случаи мы не будем здесь рассматривать.

Обозначим неизвестные собственные значения и собственные функции „полного“ волнового уравнения (5.62) посредством

$$E_1, E_2, E_3, \dots, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots \quad (5.63)$$

Теория возмущений показывает, что эти истинные собственные значения и собственные функции можно выразить при помощи невозмущенных собственных значений и собственных функций и функции возмущения. Было найдено, что во втором приближении собственные значения равны (см., например, Паулинг и Вильсон [23]):

$$E_n = E_n^0 + W_{nn} + \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq n}}^{\infty} \frac{|W_{ni}|^2}{E_n^0 - E_i^0}. \quad (5.64)$$

В этом уравнении

$$W_{ni} = \int \psi_n^0 W \psi_i^{0*} d\tau \quad (5.65)$$

представляет собой так называемые матричные элементы функции возмущения W . В первом приближении теория возмущений для истинных собственных функций дает ¹⁾:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq n}}^{\infty} \frac{W_{in}}{E_n^0 - E_i^0} \psi_i^0. \quad (5.66)$$

Из (5.64) и (5.66) можно непосредственно видеть, что при достаточно малой функции возмущения W истинные собственные значения и собственные функции очень близки к приближенным собственным значениям и собственным функциям. Отклонения зависят от собственных функций и собственных значений всех других состояний системы, так же как и от величины функции возмущения. Таким образом, мы имеем вышеупомянутое взаимодействие „невозмущенных“ состояний системы, которое, строго говоря, согласно (5.64) и (5.66), имеет место между всеми состояниями системы. Однако, как можно видеть из формул, изменение значений энергии и собственных функций тем больше, чем меньше расстояние $E_n^0 - E_i^0$ между двумя уровнями, влияющими один на другой. Если мы исходили из очень хорошего приближенного решения (например, для молекулы из модели колеблющегося ротатора), то взаимодействие будет очень мало за исключением того случая, когда два взаимодействующих уровня лежат очень близко друг к другу, т. е. когда они находятся почти в резонансе.

Из (5.64) следует, что уровень смещается вверх или вниз в зависимости от того, лежит ли возмущающий уровень ниже или выше возмущенного. Конечно, возмущающий уровень также подвергается воздействию, и если в (5.64) переменить местами индексы i и n , то можно видеть, что возмущающий уровень смещается вверх или вниз в зависимости от того, лежит ли он выше или ниже возмущенного уровня. Смещение возмущающего уровня по величине точно равно смещению возмущенного уровня и противоположно ему по направлению (так как $W_{ni}^* = W_{in}$). Поэтому мы можем также сказать, что два соседних состояния всегда отталкиваются между собой, причем отталкивание тем сильнее, чем ближе друг к другу лежат данные состояния. Однако надо отметить, что такой способ выражения несколько неточен, так как истинные состояния атомной системы уже не отталкивают друг друга. Отталкивание и взаимное влияние состояний имеют место только для приближенной модели, в которой не учитываются более тонкие взаимодействия.

Формула (5.64) является только приближенной формулой. Если разность энергий между двумя невозмущенными уровнями приближается к нулю, то смещение $E_n - E_n^0$ не приближается к бесконечности, как это может показаться из (5.64). В этом случае мы должны воспользоваться другим методом приближения, при котором два возмущающих уровня рассматриваются в нулевом приближении, как вырожденные один по отношению к другому, и при котором совершенно не учитывается влияние других уровней, лежащих на больших расстояниях. Если δ — первоначальное расстояние между двумя уровнями,

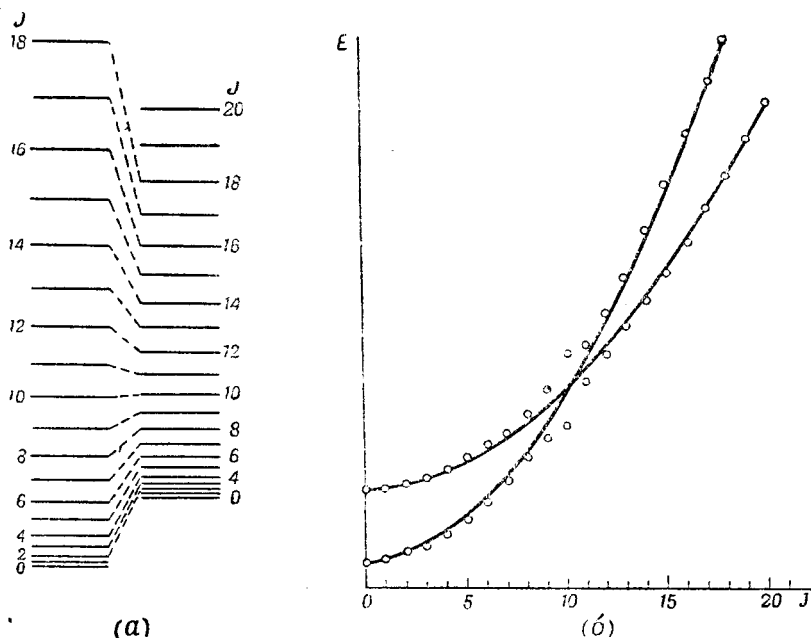
¹⁾ Вообще говоря, $\psi_n = \sum a_{in} \psi_i^0$, так как функции ψ_i^0 образуют замкнутую ортогональную систему, и любую функцию можно разложить в ряд по функциям такой ортогональной системы.

то действительное расстояние между ними, ϵ , получающееся в результате взаимодействия, оказывается равным (см., например, Дикке [185]):

$$\epsilon = \frac{\delta}{2} \pm \sqrt{|W_{ni}|^2 + \frac{\delta^2}{4}}. \quad (5.67)$$

В этом выражении мы пренебрегаем членами с W_{nn} и W_{ii} , так как нулевое приближение всегда можно выбрать так, чтобы эти члены были равны нулю. Если два невзмущенных уровня точно совпадают ($\delta = 0$), то, согласно (5.67), имеется смещение $\pm W_{ni}$ от первоначального положения (не находящегося на бесконечности). Как и выше, смещение уменьшается при увеличении δ . Формула (5.67) справедлива также и для больших δ , пока можно пренебрегать влиянием других уровней (не n и i).

Правила отбора для возмущений. Если такой резонанс (т. е. возмущение) имеет место для одного уровня, то, согласно вышесказанному,



Фиг. 124. Две серии вращательных термов, перекрывающиеся между собой: (а) — диаграмма уровней энергии; (б) — кривые термов.

На фиг. 124, а нанесены только невозмущенные уровни, которые представлены на фиг. 124, б сплошными кривыми. Положение возмущенных уровней указано на фиг. 124, б кружками. Отклонения от кривых изображены в большем масштабе, чем масштаб, соответствующий самой кривой.

мы должны ожидать, что он будет наблюдаться несколько раз в той же самой серии вращательных или колебательных уровней. Так как возмущающий уровень принадлежит также к серии вращательных (или колебательных) уровней, то в нескольких местах (см. фиг. 124) два уровня, по одному из каждой серии, могут иметь приблизительно равные энергии (на фиг. 124 для $J=7, 8, 9, 10, 12, 14$ и 16 левой серии). Мы должны поэтому ожидать, что возмущения будут наблюдаться слишком часто, чтобы их можно было рассматривать как исключение. Однако это не так благодаря тому факту, что при взаимодействии двух состояний выполняются правила отбора, похожие на правила отбора для комбинации двух состояний при квантовом переходе. Эти правила отбора были выведены Кронигом [421]. Для двухатомных молекул эти правила заключаются в следующем.

1. Оба состояния должны иметь одинаковый полный момент J , т. е. $\Delta J = 0$.

2. Оба состояния должны иметь одинаковую мультиплетность ($\Delta S = 0$). Это правило соблюдается не совсем строго, как и при переходах с излучением, т. е. в случае большего мультиплетного расщепления состояния с различной мультиплетностью могут возмущать одно другое, хотя и в меньшей степени.

3. Для обоих состояний число Δ должно быть одинаковым или отличаться только на величину ± 1 . Для большого мультиплетного расщепления, т. е. когда Δ не имеет уже определенного смысла, это правило отбора заменяется следующим правилом: $\Delta Q = 0, \pm 1$.

4. Термы должны быть или оба положительными или оба отрицательными ($+\leftrightarrow -$).

5. В случае одинаковых ядер оба терма должны иметь одинаковую симметрию по отношению к ядрам ($s \leftrightarrow a$).

Вывод правил отбора производится на основании формул (5.64) — (5.67). Согласно этим формулам возникновение взаимодействия зависит не только от малой величины разности энергий двух состояний, но также и от величины W_{ni} . Можно показать, что W_{ni} равно нулю для тех случаев, которые не соответствуют вышеупомянутым правилам отбора (см. Крониг [421]).

Дикке [185] называет возмущения, для которых $\Delta A = \pm 1$, возмущениями A , а те возмущения, для которых $\Delta A = 0$, — возмущениями B .

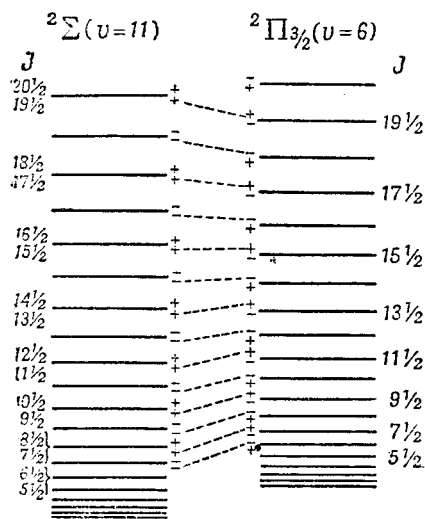
Вращательные возмущения. Применим сначала правила отбора Кронига к взаимному возмущению двух серий вращательных термов. Как можно видеть из фиг. 124,а, первое правило отбора накладывает значительное ограничение на возможности возмущения. Заметное возмущение будет иметь место только тогда, когда высота уровней, соответствующих в обоих состояниях одному и тому же J , будет приблизительно одинакова. На фиг. 124,а это имеет место для $J=10$. Для более высоких и более низких значений J расстояние между соответствующими уровнями значительно больше, и поэтому возмущение значительно меньше, или совсем незаметно. На фиг. 124,б показано примерное расположение уровней для двух различных серий вращательных термов фиг. 124,а. Такое расположение должно получиться в результате взаимного отталкивания термов с одинаковым J . Здесь мы, конечно, предполагаем, что и другие правила отбора Кронига также выполняются. Сплошными кривыми показан закономерный ход уровней, которого следовало бы ожидать при отсутствии возмущения; кружками обозначены возмущенные уровни, имеющие место в действительности. Мы видим, что отклонения от нормального хода в обеих сериях термов сперва растут, причем их возрастание носит характер резонанса, а затем „перескакивают“ на другую сторону плавной кривой и снова быстро уменьшаются. Такое поведение находится в полном согласии с наблюдениями (см. фиг. 122).

Очень часто случается, что только одна линия (или один уровень) в серии имеет отклоняющееся от нормального положение. Этот факт можно объяснить или тем, что взаимодействие мало и поэтому заметно только для уровня с максимальным возмущением, или же тем, что значения B двух серий, оказывающих влияние одно на другое, так различны, что приближенное равенство энергий имеет место только для одного значения J .

Из фиг. 124 видно, что ход возмущений в одной серии термов должен быть как раз обратным ходу возмущения в другой серии. В некоторых случаях, — например, CN [603], Ne₂ [183] и SiH [292], — кроме возмущенных уровней, в других системах полос были найдены также и возмущающие уровни, причем всегда подтверждался вышеупомянутый

теоретический вывод о том, что возмущения всегда должны возникать при одинаковом J и иметь равные и противоположные величины¹⁾.

Возмущение в полосе CN (фиг. 122, а) объясняется возмущением нижнего состояния $^2\Sigma$ полосы уровнем $v' = 6$ состояния $^2\Pi_{3/2}$ (компоненты верхнего состояния красных полос CN). Обе серии термов изображены графически на фиг. 125. Мы видим, что на основании правила отбора $\Delta J = 0$ оказывается возмущенной только одна компонента состояния $^2\Sigma$



Фиг. 125. Диаграмма уровней энергии для случая возмущения в полосе молекулы CN (фиг. 122).

Расщепление спиновых дублетов состояния $^2\Sigma^-$, так же как и расщепление Λ -дублетов состояния $^2\Pi$, на диаграмме не показано. Указаны только симметрия $+$ — и значения J для спиновых дублетов. Чтобы избежать путаницы, значения J указаны только для каждого второго уровня. Уровни, которые, согласно правилам отбора, могут возмущать друг друга, соединены пунктирными линиями.

возмущать только одну компоненту Λ -дублета состояния Π , так как симметрия « $+$ —» для одинаковых J одна и та же только для одной Λ -компоненты. Этот факт иллюстрируется фиг. 125 для $^2\Pi_{3/2}$ состояния CN. С другой стороны, на обе Λ -компоненты влияет взаимное возмущение двух состояний Π .

Из правил отбора 4 и 5 следует, что для сходных ядер участвующие в возмущении термы должны быть или оба четные, или оба нечетные (см. фиг. 107 и 108). Например, терм Π_u не может возмущать терм Π_g .

Из вышесказанного мы видим, что, зная тип возмущений, имеющих место в некотором электронном состоянии, можно сделать определенные выводы относительно типа электронного состояния, вызывающего воз-

только одна компонента состояния $^2\Sigma$ вблизи $K = 14$. Однако из фиг. 125 видно, что при более высоких J начнется возмущение другой компоненты дублета тем же самым состоянием $^2\Pi_{3/2}$. Мы видим также, что в состоянии $^2\Pi_{3/2}$ испытывает возмущение только одна компонента Λ -дублета (см. ниже). Компонента $^2\Pi_{1/2}$ состояния $^2\Pi$ производит возмущения других колебательных уровней состояния $^2\Sigma^2$.

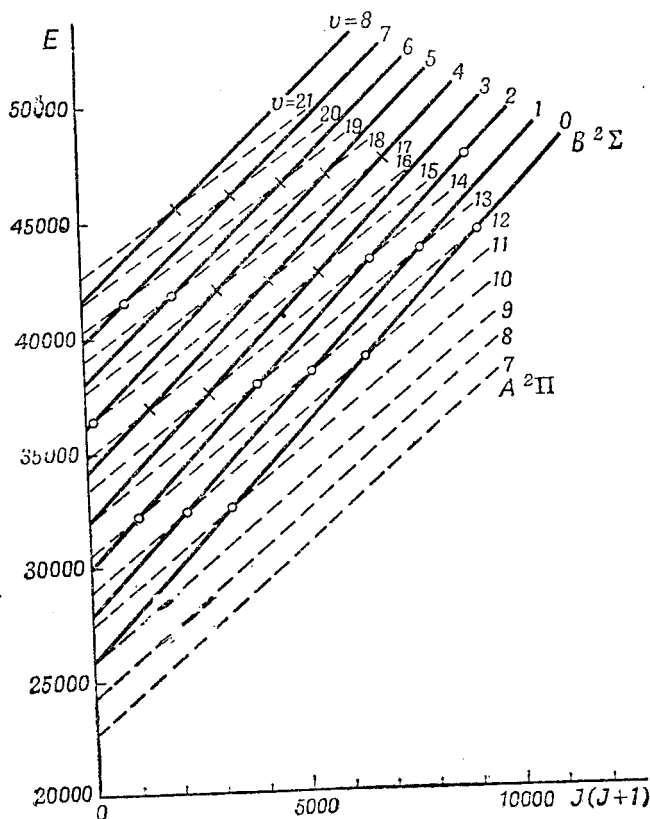
Из правил отбора Кронига 2 — 4 следует, что некоторые электронные состояния (или их компоненты) совсем не могут возмущать одно другое [313]. Однако вышеупомянутые закономерности остаются неизменными. Так, например, согласно правилу отбора 2, триплетное состояние не может вызывать возмущение синглетного состояния. Согласно правилу отбора 3, состояние Δ не может возмущать состояние Σ . Из четвертого правила отбора следует (см. фиг. 107), что состояние Σ^- не может возмущать состояние Σ^+ , и наоборот, так как при равных J симметрия « $+$ —» неодинакова. Из того же самого правила отбора следует также, что состояние Σ может

¹⁾ См. также AgH ([795], [896]). (Прим. ред.)

²⁾ Кривая возмущения $^2\Pi \times ^2\Sigma$ для случая CN была вычислена Степановым [906], который отмечает прекрасное согласие экспериментальной кривой с формулой (5.67) См. также [907]. (Прим. ред.)

мушения. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти у Итмэна [357], Бронса [131], Костера и Бронса [166] и Шмида и Герэ [620]¹).

Так как каждое электронное состояние, возмущающее и возмущенное, имеет серию колебательных уровней, то надо ожидать, что резонанс, благоприятствующий возмущению, должен повторяться более или менее периодически. В первый раз такая периодичность наблюдалась в полосах N_2^+ (Герцберг [302]), где характерное возмущение возникло при



Фиг. 126. Вращательные уровни и возмущения в состояниях $B^2\Sigma$ и $A^2\Pi$ молекулы CN (обработка диаграммы Шмида, Герэ и Земплена [624a]).

Ординаты дают энергию уровней, отсчитываемую от основного состояния молекулы CN; абсциссами служат $J(J+1)$. Сплошными прямыми линиями показана энергия вращательных уровней состояния $B^2\Sigma$, а пунктирными линиями — энергия вращательных уровней состояния $A^2\Pi$. Кружками обозначены положения наблюдаемых возмущений; короткими черточками обозначены точки пересечения, для которых возмущения не наблюдались, так как соответствующие полосы не подвергались анализу.

$v' = 1, 3, 5$ и 8 (см. также [169] и [131]). Шмид и Герэ [250], [623] дали удобный метод описания возмущений в различных колебательных уровнях. Этот метод состоит в графическом построении зависимости от $J(J+1)$. Получаются два ряда пересекающихся прямых линий, причем каждый ряд соответствует одному из двух электронных состояний. На фиг. 126 приведены эти линии для CN. Точки пересечения соответствуют положениям уровней с одинаковым J для обоих состояний, т. е. положениям максимального возмущения. Если известны возмущения только одного

¹) См. также Степанов [908]. (Прим. ред.)

состояния, то на такой диаграмме в некоторых случаях можно найти линии, представляющие собой вращательные уровни возмущающего состояния, и определить при этом приближенные значения его колебательных и вращательных постоянных [166], [620], [250], [623], [419]¹⁾.

При построении кривых фиг. 124,б предполагалось, что величина W_{ni} в (5.64) постоянна во всей области возмущения. Как показал Крониг, это приближение справедливо только тогда, когда $\Delta\lambda = 0$, т. е. когда оба электронные состояния принадлежат к одному и тому же типу (согласно Дикке, возмущения В). С другой стороны, Крониг показал, что в случае $\Delta\lambda = \pm 1$ (возмущение А) W_{ni} в первом приближении пропорционально J , т. е. возмущение равно нулю при $J = 0$, даже если два уровня очень близки один к другому. Оно достигает заметной величины только для больших значений J . Вследствие этой зависимости, возмущение после прохождения максимума не уменьшается опять до нуля при возрастании J (см. фиг. 124), тогда как в случае $\Delta\lambda = 0$, при котором W_{ni} постоянно, возмущение опять уменьшается до нуля. Таким образом, мы можем различить на опыте два случая $\Delta\lambda = 0$ и $\Delta\lambda = \pm 1$ [357], [131], [186]. Отсюда, например, следует, что для возмущения CN (фиг. 122) $\Delta\lambda$ должно быть равно ± 1 (возмущение А), так как возмущение не уменьшается до нуля. В этом случае, как уже упоминалось выше, непосредственное наблюдение возмущающего состояния показало, что оно является состоянием $^2\Pi_{3/2}$. Это подтверждает предыдущий вывод, если принять во внимание, что возмущенным состоянием является состояние $^2\Sigma$.

До сих пор мы рассматривали только возмущение уровней энергии. Однако, согласно (5.66), с этим связано изменение собственных функций, которое тем больше, чем меньше расстояние между уровнями $\delta = E_n^0 - E_i^0$. При очень малом δ пользоваться формулой (5.66) уже нельзя. Тогда при помощи метода возмущений, в котором два соседних уровня рассматриваются в нулевом приближении как вырожденные один по отношению к другому, мы получаем:

$$\psi_n = a\psi_n^0 + b\psi_i^0, \quad \psi_i = c\psi_n^0 + d\psi_i^0. \quad (5.68)$$

Здесь коэффициенты a и d для не слишком малого δ близки к единице, а коэффициенты b и c очень малы [в согласии с (5.66)], если рассматривать только два состояния n и i . С другой стороны, при очень малом δ все коэффициенты оказываются порядка единицы (в частности, при $\delta = 0$ $a = b = c = d = 1/\sqrt{2}$), так что в этом случае (т. е. при большом возмущении) истинные собственные функции возмущенных состояний представляют собой как бы смесь двух невозмущенных собственных функций. Мы говорим тогда о „смешении собственных функций“ (или об образовании „гибрида“). Таким образом, в случае сильного возмущения мы уже не можем сказать, какое из возмущенных состояний соответствует невозмущенному состоянию с собственной функцией ψ_i^0 , а какое — невозмущенному состоянию с собственной функцией ψ_n^0 .

В результате этого смешения собственных функций возмущенный уровень приобретает свойства возмущающего уровня, и наоборот. Поэтому, если в электронном переходе $A \rightarrow B$ колебательный уровень состояния B возмущен колебательным уровнем состояния C , который в нормальных условиях не комбинирует с A (например, в результате принципа Франка-Кондона), то состояние C может, тем не менее, комбинировать с A в области возмущения, так как оно приобретает свойства состояния B . Вследствие этого в области возмущения появляются добавочные линии. Кроме линий, соответствующих переходу $A \rightarrow B$, появится несколько линий перехода $A \rightarrow C$, а именно те, которые соответствуют сильным возмущающим уровням. Такие добавочные линии видны на фиг. 122,а. Мы видим, что при K , равном 13 и 14, имеются три линии вместо обычных двух (а именно, кроме центральной невозмущенной линии, имеется одна линия в верхней ветви кривой (фиг. 122,б) и одна линия в нижней ее ветви). Очевидно, нельзя решить (например, для случая $K = 13$ или $K = 14$), исходя из одного лишь спектра, какая линия является добавочной, т. е. соответствует уровню возмущающего состояния, линия верхней или линия нижней ветви кривой.

Смешение собственных функций обуславливает чередование интенсивности рассматриваемых линий, так как интенсивность зависит от собственных функций. Только сумма интенсивностей обычных и добавочных линий равна нормальной невозмущенной

¹⁾ Как показал Степанов ([909], [910]), в случае большого числа близких возмущающих уровней применявшиеся ранее методы определения колебательных и вращательных констант из хода возмущений непригодны. Им дан новый более точный метод. См. также [911]. (Прим. ред.)

интенсивности, как это можно видеть из фиг. 122,б, на которой дана качественная оценка интенсивностей. Мы можем также сказать, что добавочные линии „заимствуют“ свою интенсивность у нормальных линий. Таким образом, и в распределении интенсивности могут возникать возмущения, которые при некоторых обстоятельствах, а именно когда добавочные линии ускользают от наблюдения, оказываются единственным внешним проявлением возмущающего влияния.

Подробное обсуждение различных примеров возмущений можно найти, например, у Стенвинкеля [652] и Геймера [292]. Недавно Будо [142] и Ковакс [420] провели теоретическое исследование различных типов возмущений.

Если два электронных состояния расположены достаточно далеко одно от другого, то, согласно вышесказанному [см. формулу (5.64)], соответствующее им возмущение мало, и его влияние на все вращательные уровни почти одинаково, так как $E_n^0 - E_i^0$ приблизительно одно и то же для всех этих уровней. Если возмущенным состоянием является состояние $^1\Sigma$, то это возмущение легко обнаружить по очень незначительному изменению вращательных постоянных этого состояния по сравнению с их невозмущенными значениями. С другой стороны, если возмущено состояние $^1\Pi$, например, состоянием $^1\Sigma$, лежащим на некотором расстоянии от него, то слегка возмущается только одна Δ -компонента (см. выше), причем имеет место расщепление Δ -дублетов, которое увеличивается с возрастанием J . Это расщепление представляет собой обычное Δ -удвоение. Оно является, как и обычные возмущения, следствием более тонкого взаимодействия электронного движения и вращения в молекуле. Поэтому здесь применимы те же формулы и правила отбора, которые приводились выше. Δ -удвоение было исследовано количественно Ван-Флеком [679] и Кронигом [421]; таким путем и были в действительности получены приведенные нами выше формулы. Мы видим теперь, почему величина Δ -расщепления зависит от расстояния рассматриваемого состояния от соседних электронных состояний, а также и от их типа. Подобные же рассуждения применимы к разрыву спиновой связи.

Колебательные возмущения (пересечение потенциальных кривых). Из предыдущих рассуждений нам уже должно быть ясно, в чем заключается сущность колебательных возмущений. Мы должны только упомянуть еще об одном обстоятельстве, которое имеет также значение и для вращательных возмущений, а именно о том, что в вышеприведенных правилах отбора для возмущений мы не принимали во внимание колебательное квантовое число. Оказывается (см. ниже), что для этого квантового числа не существует строгого правила отбора; в этом случае справедлив принцип, аналогичный принципу Франка-Кондона (см. Гультен [343], Вейцель [704], Герцберг [309] и Дикке [183]). Два колебательных уровня, принадлежащие к двум различным электронным состояниям и лежащие приблизительно на одной и той же высоте, будут сильно влиять один на другой только тогда, когда система может переходить из одного состояния в другое без значительного изменения своих координат и импульса, т. е. если уровни лежат вблизи пересечения потенциальных кривых двух электронных состояний (см. фиг. 127, а и б). Согласно вышеприведенному правилу, между уровнями A и B на фиг. 127 сильное возмущение не может иметь места, а между уровнями C и D , наоборот, надо ожидать возникновения сильного возмущения, при условии соблюдения также и правил отбора Кронига. В этом случае возмущение может оказаться довольно значительным, даже и при не особенно резко выраженном энергетическом резонансе. Оно будет иметь примерно одинаковую величину для большого числа последовательных вращательных уровней. В частности, если $\Delta\Lambda = 0$ (см. ниже), то может случиться, что все наблюдаемые вращательные уровни, начиная от $J = 0$, будут смещены приблизительно на одну и ту же величину. Это и будет колебательным возмущением, о котором мы упоминали ранее.

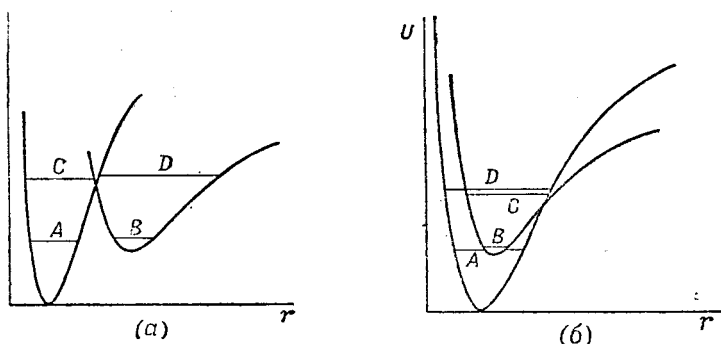
Согласно нашим предыдущим рассуждениям, величина взаимного возмущения двух состояний зависит от матричного элемента W_{ni} , а также от разности энергий. W_{ni} можно разбить на две части, одна из которых будет зависеть от электронной

и вращательной собственных функций, а другая — от колебательной собственной функции (подобно моменту перехода для излучения; см. стр. 147 и далее). Эта последняя часть равна:

$$W_{ni}^v = \int \psi_n^v W^v \psi_i^v dr, \quad (5.69)$$

где W^v — та часть энергии взаимодействия, которая зависит от междудерного расстояния, т. е. W^v представляет собой более тонкое взаимодействие между колебанием и электронным движением. Согласно (5.69), сильное возмущение будет иметь место только тогда, когда колебательные собственные функции перекрываются надлежащим образом.

Для уровней A и B (фиг. 127. a) собственные функции практически совсем не перекрываются. Это означает, что W_{AB}^v очень близко к нулю и возмущение отсутствует даже при очень остром резонансе. То же самое мы имеем и для уровней A и B (фиг. 127, b), хотя и в меньшей степени, так как колебательные функции между точками возврата не равны нулю. В этом случае небольшое вращательное возбуждение может стать заметным, если два уровня имеют подходящие значения энергии. С другой стороны, для уровней C и D вблизи точек пересечения потенциальных кривых (фиг. 127, a и b) имеется очень благоприятное взаимное перекрытие собственных функций, благодаря



Фиг. 127. Потенциальные кривые, объясняющие колебательные возмущения.

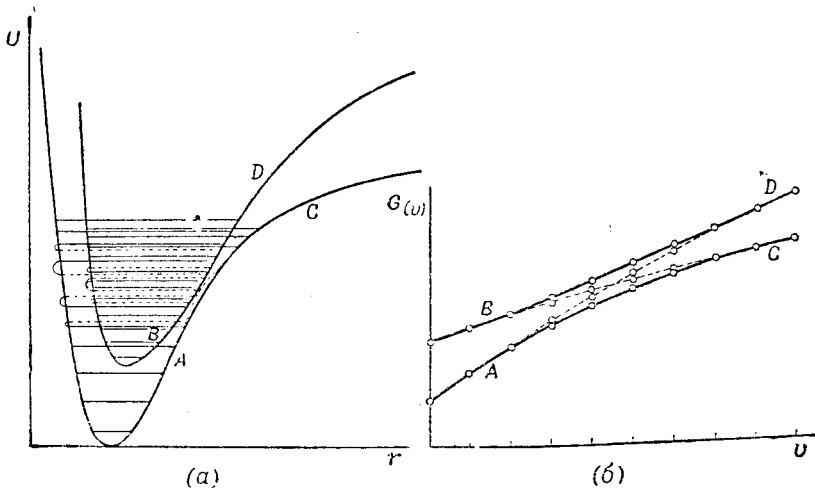
которому интеграл (5.69) имеет большое значение, как и для обыкновенного принципа Франка-Кондона (см. стр. 148). Поэтому может возникнуть большое возмущение. В таких случаях возмущение может оказаться очень значительным, даже если условие для энергий $E_i^0 \approx E_n^0$ не очень строго соблюдается.

Если мы представим себе, например, что две серии вращательных термов фиг. 124, a сдвинуты одна относительно другой приблизительно на половину высоты всего рисунка, то $E_n^0 - E_i^0$ будет иметь примерно одинаковую величину для всех пар вращательных уровней с равным J . Если при этом строго соблюдается принцип Франка-Кондона, то относительно большее значение знаменателя в последнем члене (5.64) может быть компенсировано, соответственно, большим значением W_{ni} (благодаря большому значению W_{ni}^v). В соответствии с тем, чему равна величина $\Delta\lambda$ (0 или ± 1), мы получим два различных случая (см. выше). При $\Delta\lambda = \pm 1$ W_{ni} , а следовательно и возмущение, равно нулю для $J=0$ (возмущение A) и растет с увеличением J . В этом случае возмущение проявляется в том, что эффективное значение B для этого состояния не соответствует плавному изменению значения B соседних колебательных состояний. Если, однако, $\Delta\lambda = 0$ (возмущение B), то все вращательные уровни (включая и уровень с $J=0$) оказываются смещенными приблизительно на одну и ту же величину по отношению к невозмущенным уровням: мы имеем в этом случае колебательное возмущение, т. е. отклонение от плавного изменения колебательных состояний.

Таким образом, колебательные возмущения возникают только тогда, когда $\Delta\lambda = 0$. Однако и при соблюдении этого условия они возникают не всегда, а только при относительно большом расстоянии между невозмущенными уровнями, когда $E_n^0 - E_i^0$ приблизительно одинаково для всех вращательных состояний. Другим условием их возникновения является большое значение W_{ni}^v в (5.69) (что соответствует областям вблизи точек пересечения потенциальных кривых).

В результате смещения собственных функций в случае колебательных возмущений колебательное состояние вблизи точки пересечения потенциальных кривых имеет, согласно (5.68), вместо двух широких максимумов собственной функции, три максимума (см. фиг. 41). Вследствие такого смещения собственных функций не всегда можно установить, какому из двух электронных состояний надо приписать каждый из двух колебательных уровней, взаимно возмущающих один другой (ср. аналогичное поведение вращательных возмущений).

На фиг. 128, *a* изображены две пересекающиеся потенциальные кривые (с $\Delta\Lambda = 0$). Вблизи точки пересечения они проведены пунктиром. Невозмущенные колебательные уровни указываются пунктиром, если они не совпадают с соответствующими возмущенными колебательными уровнями, указанными сплошными линиями. На фиг. 128, *б* невозмущенные колебательные уровни $G(v)$ представлены двумя пересекающимися пунктирными кривыми как функции относительного порядкового номера, который выбирается



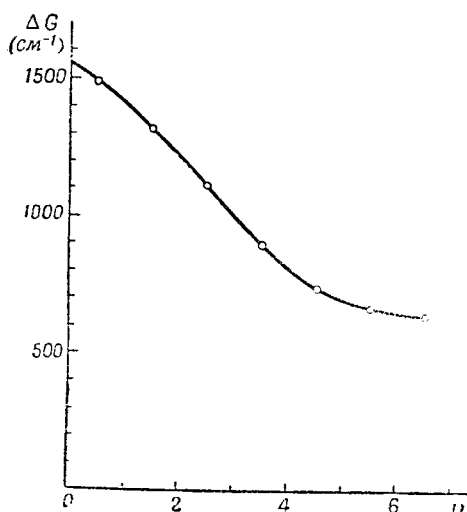
Фиг. 128. Возмущенные и невозмущенные колебательные уровни двух электронных состояний с пересекающимися потенциальными кривыми.

(*a*) — потенциальные кривые; (*б*) — зависимость колебательной энергии от колебательного квантового числа. Невозмущенные кривые и уровни там, где они не совпадают с возмущенными, указаны пунктиром. На фиг. 128, *a* соответствующие возмущенный и невозмущенный уровни соединены скобкой. Возмущенные уровни справа умышленно не доведены до кривой, так как нельзя с уверенностью сказать, какой ветви потенциальной кривой их надо приписать (см. текст).

так, что мы имеем одинаковые порядковые номера для двух состояний в точке пересечения потенциальных кривых. Возмущенные уровни (сплошные линии) нанесены на график при том упрощенном предположении, что только уровни с одинаковым относительным порядковым номером возмущают один другой. Такое предположение почти равносильно тому, что только те уровни, которые имеют одинаковое r для правой точки возврата классического колебательного движения, могут возмущать один другой. Несмотря на то, что для возмущений справедлив принцип Франка-Кондона (см. выше), в действительности он никогда не соблюдается настолько точно, чтобы можно было исключить взаимное возмущение уровней, для которых точки возврата слегка отличаются между собой; поэтому уровни, относительный порядковый номер которых отличается на единицу, в действительности также будут возмущать один другой¹). Таким образом, действительная зависимость энергии возмущенных уровней от v (сплошные кривые на фиг. 128, *б*) не будет, вообще говоря, иметь такой плавный ход, как это изображено на графике. Во всяком случае мы видим, что в результате возмущения мы уже не будем иметь определенного соответствия между сериями уровней, лежащих выше и ниже точки пересечения. Наблюдения дают только положения колебательных уровней, а не сами потенциальные кривые. Поэтому мы не всегда можем решить, имеем ли мы дело с кривыми *AC* и *BD* (изображенными на фиг. 128, *б* сплошными линиями) или же с кривыми

¹) В том случае, когда две кривые $G(v)$ очень круты и пересекаются под малым углом, вышеуказанное допущение дает хорошее приближение, так как тогда только уровни с одинаковым относительным порядковым номером будут иметь приблизительно равные энергии и будут, таким образом, возмущать один другой.

AD и BC (изображенными пунктиром), особенно тогда, когда уровни в промежуточной области расположены не так закономерно, как на фиг. 128, б. В первом случае возмущение происходит вследствие сближения невозмущенных потенциальных кривых, во втором случае — вследствие их пересечения. Однако если большое число колебательных уровней на участках A и D (и, соответственно, на участках B и C) можно представить при



Фиг. 129. Кривая ΔG для верхнего состояния $^1\Sigma$ молекулы AgH (по Бенгтсону-Кнаве и Ольсону [85]).

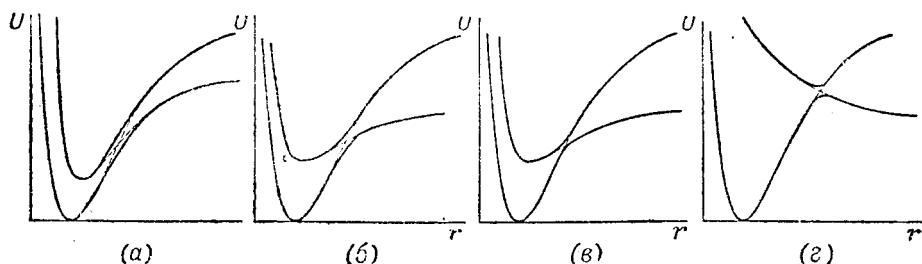
пересечения по кривой B , наклон кривой ΔG (т. е. кривизна кривой G) быстро меняется, а именно ее наклон становится меньше. Случай, когда наклон кривой ΔG внезапно резко увеличивается и когда, вследствие этого, уровни приближаются к точке пересечения по кривой A (фиг. 128, б), наблюдались для N_2 [147] и Br_2 [132].

Взаимодействие двух состояний с $\Delta\Lambda = 0$ (в отличие от взаимодействия состояний с $\Delta\Lambda = \pm 1$) имеет место даже в том случае, если мы рассматриваем только движение

помощи одной и той же формулы обычного вида, то мы можем с некоторым основанием считать, что „первоначально“ имело место пересечение.

Во многих случаях колебательные уровни двух электронных состояний наблюдались только ниже точки пересечения, и только их экстраполяция указывала на наличие пересечения потенциальных кривых. Мы можем быть уверены, что такое пересечение имеет известный физический смысл только тогда, когда колебательные уровни наблюдаются очень близко к точке пересечения, и тогда их энергия вполне закономерно зависит от колебательного квантового числа.

В качестве примера мы можем привести случай верхнего состояния $^1\Sigma$ полос AgH . Бенгтсон-Кнаве и Ольсон [86] получили кривую ΔG для этого состояния (фиг. 129), на которой имеется резкий изгиб примерно при $v = 5$, а кривая для основного состояния имеет вполне нормальный ход. Объяснение этого изгиба надо искать в колебательных уровнях, лежащих вблизи точки пересечения двух потенциальных кривых (с $\Delta\Lambda = 0$). Из фиг. 128, б можно видеть, что когда мы приближаемся к точке



Фиг. 130. Различные случаи „отталкивания“ потенциальных кривых одинакового рода.

Пунктирные участки кривых соответствуют изменению потенциальной энергии в нулевом приближении, а сплошные кривые дают истинное изменение потенциальной энергии.

электронов в поле, создаваемом двумя неподвижными центрами, или, другими словами, если мы совершенно пренебрегаем взаимодействием вращения и электронного движения (т. е. имеет место при $J = 0$; см. выше). Нейман и Вигнер [529] показали, что в этой задаче с двумя центрами состояния с одинаковым Λ (если и другие условия симметрии, $+$, $-$, g , u , одинаковы) не могут пересекаться, если междядерное расстояние изменяется бесконечно и медленно („адиабатически“), а всегда „избегает“ одно другое. Если в некотором нулевом приближении две потенциальные кривые двух состояний с одинаковым Λ и одинаковыми свойствами симметрии пересекаются между собой, то при более высокой степени приближения пересечение отсутствует (см. фиг. 128, а), т. е. верхняя кривая, лежащая справа от точки пересечения, переходит в верхнюю кривую, лежащую

слева от этой точки, а нижняя кривая, лежащая справа от точки пересечения, переходит в нижнюю кривую, лежащую слева. Это происходит вследствие вышеупомянутого отталкивания невозмущенных состояний, которое имеет в точке пересечения наибольшую величину. Состояния с одинаковым Λ и одинаковыми свойствами симметрии называются состояниями (термами) одинакового рода¹⁾. На фиг. 130 приведено несколько пар потенциальных кривых двух состояний одинакового рода, которые во всех четырех случаях „избегают“ одно другое. Мы видим, что в случае, изображенном на фиг. 130, *а*, пересечение вряд ли могло иметь место (если пренебречь более тонким взаимодействием электронов), тогда как для кривых фиг. 130 *в*, *г* оно, повидимому, вполне возможно, а для кривых фиг. 130, *б* сомнительно.

На фиг. 130, *г* показан случай, когда потенциальная кривая, соответствующая притяжению в нулевом приближении пересекается потенциальной кривой, соответствующей отталкиванию. Мы видим, что нижняя из получающихся в результате двух потенциальных кривых может иметь максимум, если взаимодействие не слишком сильное. До сих пор такие потенциальные кривые с максимумом наблюдались лишь в немногих случаях, например для AlH и BH [317].

Предыдущие рассуждения показывают, что концепция потенциальных кривых имеет ограниченное значение для изображения колебательного движения и колебательных уровней двухатомной молекулы. В основе концепции потенциальных кривых лежит тот факт (см. стр. 108), что скорость электронного движения во много раз превосходит скорость ядерных колебаний. Если, однако, потенциальные кривые двух состояний одинакового рода пересекаются между собой или приближаются одна к другой настолько, что их расстояние становится одного и того же порядка или меньше, чем расстояние между соседними колебательными уровнями, то частота перехода от одного электронного состояния к другому имеет тот же порядок величины, что и колебательная частота. Мы будем поэтому далеки от хорошего приближения, если мы будем попрежнему считать, что колебательное движение ядер имеет место в среднем поле, создаваемом электронами при различных междядерных расстояниях; или, другими словами, мы уже не сможем отделить электронное движение от колебательного. Мы не сможем даже решить, к какому электронному состоянию принадлежит данное „колебательное“ состояние.

Уровни энергии представляют собой первичные наблюдаемые величины. Потенциальные кривые строго определены лишь для неколеблющейся молекулы (система с двумя центрами, адиабатическое изменение междядерного расстояния), которая не соответствует действительной молекуле. Но эти кривые чрезвычайно полезны для систематизации уровней энергии. Наблюдаемые колебательные уровни определяют только некоторые точки на потенциальных кривых (точки возврата). Поэтому если взаимодействие двух состояний с пересекающимися потенциальными кривыми (нулевое приближение) слабое (фиг. 130, *в*), так что только одна или несколько точек лежат вне плавной потенциальной кривой, то мы можем довольно обоснованно говорить о том, что имеет место пересечение (см. также Вейцель [704] и Гайтлер [293]).

5. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

Исследование влияния магнитного поля на спектр (эффект Зеемана) практически не играет роли в анализе молекулярных спектров (тогда как в анализе атомных спектров этот эффект, наоборот, имеет большое значение). При исследовании атомных спектров иногда нельзя точно определить, не прибегая к исследованию Зееман-эффекта, в результате какого электронного перехода возникают некоторые линии, тогда как в случае полосатых спектров для этой цели всегда достаточно исследовать вращательную структуру. Кроме того, исследование эффекта Зеемана в полосатых спектрах очень затруднительно в экспериментальном отношении, так как даже при отсутствии магнитного поля линии в полосе лежат очень близко одна к другой и так как отдельные линии полосы обычно расщепляются в магнитном поле на большее число компонент, чем линии атомного спектра. Тем не менее, исследование эффекта Зеемана в полосатых спектрах представляет большой интерес, так как мы можем, сравнивая вычисленные теоретические расщепления линий, с полученными на опыте, проверить те или иные теоретические представления. Мы коснемся здесь лишь наиболее важных пунктов; дальнейшие подробности читатель может найти в обзоре Кроуфорда [171] (см. также Джевонс [34]).

До настоящего времени влияние электрического поля на отдельные линии в полосатых спектрах (эффект Штарка) наблюдалось только в случае спектра H_2 [641], [402], [472], [580]. Мы не будем здесь рассматривать эффект Штарка, отсылая читателя к теоретическим работам Пенни [560], Мак-Дональда [473] и Кнути и Хазунума [402, *а*] ²⁾.

Общие замечания о расщеплении термов в магнитном поле. В магнитном (или электрическом) поле полный момент J молекулы может иметь только определенные

¹⁾ О нарушениях правила непересечения Неймана и Вигнера вследствие возмущений см., например, Ван-дер-Циль [943]. (Прим. ред.)

²⁾ См. также работу Ниренберга, Раби и Злотника [871]. (Прим. ред.)

ориентации (пространственное квантование), а именно такие, при которых компонента в направлении поля будет равна $M\hbar/2\pi$, где $M = J, J-1, \dots, -J$ (см. фиг. 3). Если поле взаимодействует с молекулой, то имеет место прецессия $\mathbf{J}$ вокруг направления поля (см. фиг. 2). Кроме того, состояния с различным M имеют в поле несколько различных энергий:

$$W = W_0 - \bar{\mu}_H H, \quad (5.70)$$

где W_0 — энергия молекулы при отсутствии поля, $\bar{\mu}_H$ — среднее значение компоненты магнитного момента в направлении поля и H — напряженность поля. Магнитный момент μ обязан своим происхождением почти исключительно движению электронов и зависит поэтому от их моментов количества движения. Для состояний $^1\Sigma$ общий, спиновый и орбитальный моменты электронов, а следовательно и μ равны нулю. Поэтому в первом достаточно хорошем приближении состояния $^1\Sigma$ не изменяются под влиянием магнитного поля, хотя, конечно, пространственное квантование J все же имеет место.

Зееман-эффект в случае Гунда a . В случае a (см. стр. 163) электронные моменты количества движения сильно связаны с междуядерной осью. Результирующему моменту $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ в направлении междуядерной оси отвечает магнитный момент, который, благодаря двойному магнетизму электрона, пропорционален $(\Lambda + 2\Sigma)$. Коэффициент пропорциональности, как и для атомов, просто равен магнетону Бора $\mu_0 = (e/2mc)(\hbar/2\pi)$. Таким образом, например, для состояния $^1\Pi$ имеется магнитный момент, в точности равный одному магнетону Бора ($1\mu_0$) и направленный вдоль линии, соединяющей ядра; для состояния $^2\Pi_{1/2}$ он равен $2\mu_0$; для состояния $^2\Pi_{3/2}$ он равен нулю и т. д.

Для расщепления в магнитном поле существенно среднее во времени значение $\bar{\mu}_H$ компоненты магнитного момента в направлении поля [см. (5.70)]. Так как нутация Ω относительно $\mathbf{J}$ происходит очень быстро по сравнению с прецессией $\mathbf{J}$ относительно направления поля, то мы можем получить $\bar{\mu}_H$, определив сначала $\bar{\mu}_J$ — среднее по времени значение компоненты μ в направлении $\mathbf{J}$, а затем находя компоненту μ_J в направлении поля. На фиг. 131, a дана соответствующая векторная диаграмма. Из этой диаграммы можно видеть, что

$$\bar{\mu}_J = (\Lambda + 2\Sigma) \mu_0 \cos(\Omega, \mathbf{J}) = (\Lambda + 2\Sigma) \mu_0 \frac{\Lambda + \Sigma}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (5.71)$$

и соответственно

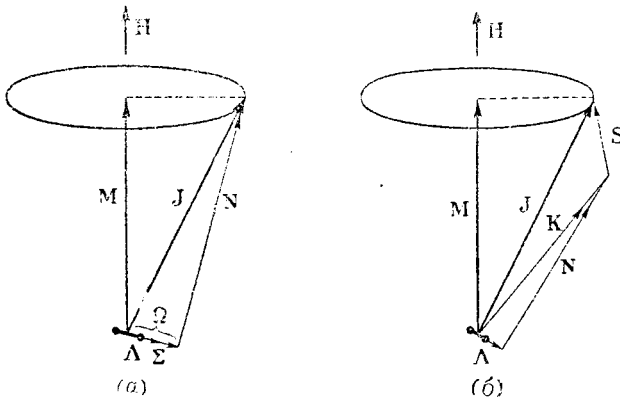
$$\bar{\mu}_H = \bar{\mu}_J \cos(H, \mathbf{J}) = \bar{\mu}_J \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} = \frac{(\Lambda + 2\Sigma)(\Lambda + \Sigma)M}{J(J+1)} \mu_0. \quad (5.72)$$

Эта формула, вместе с формулой (5.70), показывает, что максимальное расщепление в магнитном поле (для $M = \pm J$) уменьшается с увеличением J приблизительно обратно пропорционально J . К такому же выводу можно прийти, рассматривая фиг. 131, a , так как для больших J вектор Ω почти перпендикулярен вектору $\mathbf{J}$, и поэтому $\bar{\mu}_J$, а также $\bar{\mu}_H$ малы по сравнению с μ_0 . Таким образом, если исключить самые малые значения J , полное расщепление значительно меньше расщепления $\mu_0 H$ при нормальном эффекте Зеемана для атомов. На фиг. 132, a показано расщепление первых вращательных уровней состояния $^1\Pi$ (эта фигура пригодна и для $^3\Pi_1$). Мы видим, что число компонент $2J+1$ растет с увеличением J , тогда как полное расщепление в то же самое время быстро уменьшается, так что компоненты не разделяются уже при $J=5$.

Отсюда ясно, что хорошо разрешенное расщепление линий в спектре может наблюдаться лишь для линий с очень низкими значениями J . На основании правила отбора $\Delta M = 0, \pm 1$ расщепление первых линий трех ветвей перехода $^1\Sigma - ^1\Pi$ должно иметь вид, изображенный на фиг. 133. Расщепление линий дает непосредственно расщепление термов в состоянии $^1\Pi$, так как расщепление в состоянии $^1\Sigma$ исчезающе мало. Мы не можем здесь вдаваться в обсуждение теоретического вычисления компонент расщепления (см. Кроуфорд [171]). На фиг. 133 высоты вертикальных линий соответствуют теоретическим значениям интенсивностей. Для полос Ангстрема CO, представляющих собой такой переход ($^1\Sigma - ^1\Pi$), теоретически вычисленное расщепление количественно подтверждается на опыте, по крайней мере, для первых двух линий каждой из трех ветвей, а для других линий, расщепление которых разрешено не вполне, было получено качественное согласие. Другие примеры можно найти у Кроуфорда [171].

Следует заметить, что пока нет разрыва связи, расщепление с количественной точкой зрения одно и то же для всех сходных между собой переходов, независимо от молекулярных констант. Такое поведение аналогично имеющему место для атомов.

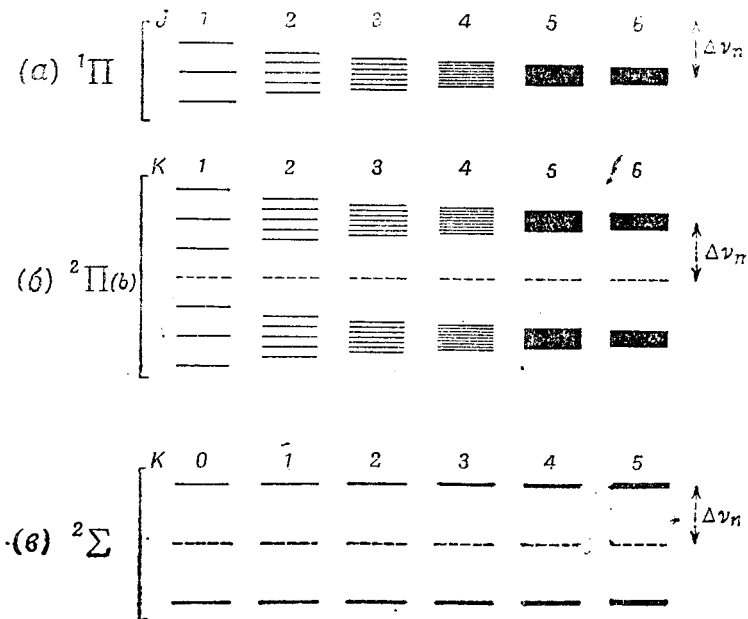
Зеeman-эффект в случае Гунда *b*. В случае *b* орбитальный момент электронов связан с меядуядерной осью, тогда как спин связан с осью вращения (см. фиг. 131, *б*).



Фиг. 131. Векторные модели молекулы в магнитном поле.

(*a*) — в случае Гунда *a*; (*б*) — в случае Гунда *b*.

Прецессия *J* в магнитном поле представлена эллипсами. В то же время имеет место значительно более быстрая прецессия (или нутация) других векторов относительно *J* (см. фиг. 92 и 95).



Фиг. 132. Расщепление термов в магнитном поле.

(*a*) — $^1\Pi$ ($^3\Pi_1$), (*б*) — $^2\Pi$ (*b*), (*в*) — $^2\Sigma$. Положение уровней при отсутствии поля указано пунктирными линиями. Для сравнения пунктирная стрелка справа указывает величину расщепления ($\Delta\nu_\pi$) при нормальном эффекте Зеemана.

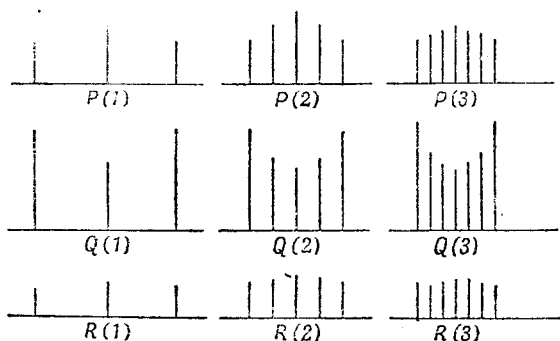
Среднее во времени значение $\bar{\mu}_J$ магнитного момента в направлении *J* складывается из двух частей, обусловленных проекциями μ_Λ и μ_S . В результате нутации Λ относительно *K*

и прецессии $\mathbf{K}$ относительно $\mathbf{J}$ первая часть, связанная с μ_A , равна $\Delta \cdot \mu_0 \cos(\Delta, \mathbf{K}) \cos(\mathbf{K}, \mathbf{J})$ [где $\cos(\Delta, \mathbf{K}) = \Delta / \sqrt{K(K+1)}$], а вторая часть, связанная с μ_S , равна $2\sqrt{S(S+1)} \mu_0 \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})$. Коэффициент 2 объясняется двойным магнетизмом электрона. Поэтому для компоненты в направлении поля (умножая на $\cos(\mathbf{J}, \mathbf{H}) = M / \sqrt{J(J+1)}$) получаем:

$$\bar{\mu}_H = \left[\frac{\Delta^2}{\sqrt{K(K+1)}} \cos(\mathbf{K}, \mathbf{J}) + 2 \sqrt{S(S+1)} \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) \right] \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} \mu_0, \quad (5.73)$$

где два косинуса должны быть взяты из тупоугольного треугольника на фиг. 131, б. Согласно (5.73), мы опять имеем расщепление на $2J+1$ равноотстоящую компоненту. Однако теперь полное расщепление ($M = \pm J$) для больших J , когда первый член в скобках мал, почти не зависит от J и имеет порядок величины нормального расщепления Зеемана.

Конечно, в случае *б* очень часто случается, что связь между S и K так мала, что разрыв связи этих двух моментов происходит даже под влиянием малого поля. Здесь мы



Фиг. 133. Расщепление первых линий полосы ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$ в магнитном поле (по Кроуфорду [171]).
Длина линий соответствует их интенсивности.

имеем дело с явлением, аналогичным эффекту Пашена-Бака; S и K пространственно квантуются в направлении поля независимо один от другого. В результате $\bar{\mu}_H$ определяется следующей, более простой формулой:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_H &= \frac{\Delta^2 \mu_0}{\sqrt{K(K+1)}} \cos(\mathbf{K}, \mathbf{H}) + 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_0 \cos(\mathbf{S}, \mathbf{H}) = \\ &= \frac{\Delta^2 M_K}{K(K+1)} \mu_0 + 2 M_S \mu_0, \end{aligned} \quad (5.74)$$

так как $\cos(\mathbf{K}, \mathbf{H}) = M_K / \sqrt{K(K+1)}$ и $\cos(\mathbf{S}, \mathbf{H}) = M_S / \sqrt{S(S+1)}$. Первый член в (5.74) для случая *а* в точности соответствует $\bar{\mu}_H$, если мы подставим в (5.72) $\Sigma = 0$, $J = K$ и $M = M_K$. Формула (5.74) остается справедливой до тех пор, пока мультиплетное расщепление мало по сравнению с расщеплением Зеемана. Как и в случае *а*, первый член в (5.74) быстро уменьшается с увеличением K , тогда как второй член не зависит от K . На фиг. 132, б показано расщепление состояния ${}^2\Pi$ в этом случае связи. Для более высоких значений K практически имеет место только расщепление на две компоненты (или, в общем случае, на $2S+1$ компонент), соответствующие $M_S = \pm \frac{1}{2}$, причем расстояние между этими компонентами равно $2\mu_0 H$. На фиг. 132, в показано расщепление термина ${}^2\Sigma$. В этом случае первый член в (5.74) равен нулю, так как $\Delta = 0$ и остается только расщепление на две компоненты, независимое от K . В более высоком приближении в результате взаимодействия между K и S имеет место расщепление каждой компоненты при данном M_S на $2K+1$ компонент, причем это расщепление имеет тот же порядок величины, как и дублетное расщепление при отсутствии поля. На фиг. 132, г это обстоятельство отмечается

только тем, что уровни изображаются все более и более толстыми линиями. Триплеты и мультиплеты более высокого порядка ведут себя соответственным образом.

Если дублетное (мультиплетное) расщепление при отсутствии поля заметно больше, чем нормальное расщепление Зеемана, то справедлива формула (5.73), т. е. имеет место расщепление каждой компоненты дублета (мультиплета) на $2J+1$ компоненту, причем по порядку величины полное расщепление равно $2\Delta_{\text{н}}$.

Если в обоих состояниях, принимающих участие в переходе, имеет место эффект Пашена-Бака, то справедливо правило отбора $\Delta M_S = 0$ (см. стр. 29), т. е. для дублетных состояний $M_S = +\frac{1}{2}$ в верхнем состоянии комбинирует только с $M_S = +\frac{1}{2}$ в нижнем

состоянии и, соответственно, то же мы имеем для $M_S = -\frac{1}{2}$. Так как, однако, расщепление Зеемана, обязанное своим происхождением вектору S , одинаково в верхнем и нижнем состояниях, то это означает, что возникающее под влиянием магнитного поля расщепление линий в полосе, соответствующей случаю b и состоящей из дублетов и триплетов, относится к точно такому же типу, как и расщепление в случае соответствующего синглетного перехода. В частности, для перехода ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ расщепления Зеемана нельзя ожидать; для перехода ${}^2\Sigma \longleftrightarrow {}^2\Pi$ можно ожидать расщепления только для малых значений K , и т. д. Например, линии фиолетовых полос (${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$) молекулы CN в магнитном поле, действительно, не обнаруживают расщепления¹⁾. Кроме того, в триплетных полосах молекулы Ne_2 , для которых триплетное расщепление очень мало, наблюдается точно такое же расщепление Зеемана, как в соответствующих синглетных полосах Ne_2 .

Другие случаи. Для тех случаев, которые являются переходными от связи a к связи b и которые наблюдаются на практике обычно для мультиплетных состояний с $\Lambda \neq 0$, поведение линий в магнитном поле является значительно более сложным. Хилл [322] вывел подробные формулы для этих случаев (см. также Кроуфорд [171]). Расщепление для различных значений J сильно зависит от $Y = A/B$, где A — постоянная спиновой связи (см. стр. 172), а B — вращательная постоянная. Рассмотрим в качестве примера терм ${}^2\Pi$, который относится к случаю a для слабого вращения и постепенно начинает отвечать случаю b при увеличении J . Здесь расщепление компоненты ${}^2\Pi_{1/2}$ равно нулю до тех пор, пока случай a является хорошим приближением, так как $\mu = 0$; если же имеет место случай, близкий к случаю b , то расщепление обеих компонент соответствует расщеплению, имеющему место в случае b . Расщепление отдельных линий полосы и здесь будет соответственно более сложным. Эти теоретические результаты подтверждаются экспериментом (Кроуфорд [171]).

Для молекул H_2 и He_2 переход к случаю d также играет важную роль. В этом случае L квантуется по отношению к оси вращения, и поэтому расщепление Зеемана для синглетных состояний (включая ${}^1\Sigma$, если $L \neq 0$) того же порядка, как и нормальное расщепление Зеемана даже для больших K . Поведение расщепления в промежуточных случаях, которые в действительности встречаются чаще, чем случаи a , b и др., очень сложно. Мы не будем его здесь обсуждать.

Следует, наконец, упомянуть о расщеплении Зеемана возмущенных линий. Экспериментально было найдено, что влияние магнитного поля на возмущенные линии гораздо сильнее, чем на соседние нормальные линии той же полосы. Это легко понять, исходя из того, что только уровни с одинаковым M могут возмущать одна другую. До тех пор, пока отсутствует магнитное поле, это правило отбора не играет для возмущений никакой роли, так как все уровни с различным M и одинаковым J свпадают. Однако при наличии магнитного поля расщепление возмущающего состояния, вообще говоря, отличается от расщепления возмущенного состояния, и поэтому взаимодействие отдельных уровней возмущенного и возмущающего состояний не одно и то же для всех значений M , так как их взаимное расстояние меняется. Поэтому под влиянием поля может косвенным образом возникнуть большое возмущение, вследствие чего при наличии поля будет наблюдаться сравнительно большое расщепление линий. Величина и тип взаимодействия, естественно, очень сильно зависят от рода возмущающих друг друга термов, и поэтому исследование эффекта Зеемана возмущенных линий позволяет определить тип возмущающего терма. Однако до сих пор по этому вопросу имеется очень мало экспериментальных данных (см. Кроуфорд [171] и Шмид и Герэ [620]).

Магнитные вращательные спектры. Согласно теории эффекта Фарадея (т. е. теории магнитного вращения плоскости поляризации), когда линейно поляризованный свет

¹⁾ На самом деле, в линиях с очень высоким K , которые расщепляются на дублеты при отсутствии поля, наблюдается незначительное уменьшение расстояния между компонентами дублета при наличии поля. Теоретически это можно объяснить взаимодействием S и K .

проходит через газ, находящийся в продольном магнитном поле, то имеет место вращение плоскости поляризации, если длина волны падающего света лежит очень близко к линии поглощения данного газа и если данная линия поглощения "расщепляется в магнитном поле. Это явление, открытое сперва Макалузо и Корбино для одноатомного газа, было обнаружено Вудом [719] также и для двухатомного газа, а именно для Na_2 .

В опытах Вуда белый свет проходил через два скрещенных николя, между которыми помещалась трубка, наполненная парами Na_2 . Пока нет магнитного поля, свет через систему не проходит. В присутствии продольного магнитного поля небольшая часть света проходит через систему, именно та часть, для которой имело место вращение плоскости поляризации. Исследование спектра, прошедшего через систему света показывает, что он состоит из отдельных ярких линий или узких полос, положение которых соответствует положению кантов полос поглощения пара. Однако этот спектр много проще, чем спектр поглощения, так как вместо каждой полосы имеется только одна линия или же очень узкая полоса. Такие магнитные вращательные спектры были также обнаружены и исследованы и в случае других молекул, например, в случае J_2 , Br_2 , K_2 и Br_2 . В частности, Лумис и его сотрудники ([463], [464], [465], [459] и [462]) на основании этих спектров получили колебательные кванты для верхнего состояния щелочных молекул, соответствующие значительно более высоким значениям v' , чем это можно было получить, исходя из спектра поглощения.

Из вышесказанного следует, что возникновение магнитных вращательных спектров двухатомных молекул можно объяснить следующим образом: так как вращение плоскости поляризации имеет место только в непосредственной близости к таким линиям поглощения, которые обнаруживают заметный эффект Зеемана, то, вообще говоря, магнитное вращение дает только линии с самыми низкими значениями J . Поэтому только вблизи этих линий скрещенные николи пропускают свет (за исключением случая очень сильного магнитного поля). Вследствие этого в магнитном вращательном спектре появляется только часть каждой полосы. Этот эффект усиливается, если кант полосы лежит при низких значениях J .

Согласно предыдущим рассуждениям, магнитные вращательные спектры должны появляться только в случае таких систем полос, для которых имеет место заметный эффект Зеемана. Действительно, системы полос поглощения щелочных соединений, особенно тщательно исследованные, представляют собой переходы $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$, для которых имеет место заметное расщепление Зеемана при малых J (см. выше). В случае переходов $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ магнитный вращательный спектр должен отсутствовать. Однако в двух случаях — в случае красных полос поглощения Na_2 и в случае инфракрасных полос поглощения K_2 — были найдены слабые магнитные вращательные спектры. Керролл [150] показал, что кажущееся противоречие с теорией объясняется тем фактом, что верхнее состояние $^1\Sigma$ полос возмущается состоянием $^3\Pi$. Возмущенные уровни состояния $^1\Sigma$ приобретают до некоторой степени свойства состояния $^3\Pi$, т. е. они обладают магнитным моментом (тогда как невозмущенные уровни не имеют магнитного момента), и поэтому расщепляются в магнитном поле. Вследствие этого возмущенные линии (и только они) производят магнитное вращение. Согласно этим объяснениям, магнитные вращательные линии, наблюдающиеся в этих системах полос, вообще говоря, не лежат вблизи нулевых линий полос, как в случае магнитных спектров при переходе $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$.

Следует отметить, что наличие магнитного вращательного спектра является гораздо более чувствительным критерием существования расщепления Зеемана, чем непосредственное наблюдение расщепления линий в магнитном поле.

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ, ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ И ВАЛЕНТНОСТЬ

При помощи экспериментальных исследований полосатых спектров для многих двухатомных молекул было найдено некоторое число электронных состояний. В этой главе мы попытаемся произвести теоретическое исследование различных типов этих состояний и определить их энергии. Такое исследование приводит к результатам, имеющим большое значение для изучения теплот диссоциации и процессов диссоциации молекул (см. гл. VII) и для понимания химической валентности.

Многообразие электронных состояний, т. е. совокупность уровней энергии в молекуле, можно получить, как и для атомов, путем последовательного соединения отдельных составных частей (принцип построения). Однако в случае атома такое построение можно осуществить только одним определенным путем, тогда как для молекулы имеются три различные возможности.

1. Молекулу можно построить, соединяя вместе составляющие ее атомы, т. е. мы можем исследовать вопрос, какого рода молекулярные состояния могут возникнуть, если исходить из данных состояний отдельных атомов. Проделав это для всех возможных комбинаций атомных состояний, мы получим все многообразие состояний молекулы.

2. Вместо того чтобы начать с бесконечно большого расстояния между атомами, как и в первом случае, мы можем начать с нулевого междядерного расстояния, т. е. можно произвести расщепление так называемого „объединенного“ атома. Конечно, это только чисто гипотетический прием, но, несмотря на это, он оказывается пригодным для определения всего многообразия молекулярных термов.

3. Наконец, мы можем воспользоваться приемом, аналогичным тому, которым мы пользуемся для атомов: мы прибавляем отдельные электроны, один за другим, к ядрам, которые считаем при этом неподвижными, и рассматриваем, на каких „орбитах“ или квантовых ячейках расположатся электроны. Различные возможные расположения электронов (электронные конфигурации) определяют тогда, как и в случае атомов, возможные состояния системы (молекулы).

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОВ ИЗ СОСТОЯНИЙ ОТДЕЛЬНЫХ АТОМОВ

Вигнер и Витмер [712] вывели на основе квантовой механики правила для определения типов молекулярных состояний из заданных атомных состояний. Согласно теории, эти правила корреляции должны строго соблюдаться и давать все молекулярные состояния. Действительно, случаи, противоречащие этим правилам, до сих пор не наблюдались. Конечно, во многих случаях экспериментальные данные не являются достаточно надежной проверкой теории. Мы должны пользоваться правилами Вигнера-Витмера, как вспомогательными, при установлении правильного

соответствия между наблюдаемым молекулярным состоянием и состояниями отдельных атомов. Этот прием является, однако, абсолютно надежным, если считать, что квантовая механика справедлива для молекул.

Различные атомы. Если два атома, значения L и S которых равны соответственно L_1, S_1 и L_2, S_2 , сблизить между собой, то возникнет неоднородное электрическое поле в направлении линии, соединяющей ядра, в результате которого будет иметь место пространственное квантование L_1 и L_2 относительно этого направления. Компоненты L_1 и L_2 в направлении поля обозначим посредством M_{L_1} и M_{L_2} (см. стр. 29). Результирующий орбитальный момент относительно линии, соединяющей ядра, равен, поэтому, $M_{L_1} + M_{L_2}$, а квантовое число Λ образованной таким образом молекулы будет равно:

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|. \quad (6.1)$$

Комбинируя все возможные значения M_{L_i} , мы получаем все возможные значения Λ . Различные ориентации L_i и различные значения Λ соответствуют, вообще говоря, различным энергиям в электрическом поле; различие в энергии будет тем больше, чем сильнее поле, т. е. чем меньше междядерное расстояние. Таким образом, данная комбинация состояний отдельных атомов определяет некоторое число различных состояний всей системы. Квантовое число Λ результирующего орбитального момента сохраняет свое значение даже при таком малом расстоянии между двумя атомами, с каким мы имеем дело в молекуле, тогда как L_i и M_{L_i} отдельных атомов в этом случае совершенно теряют смысл как моменты. Мы можем, таким образом, определить число и тип результирующих молекулярных состояний, исходя из большого междядерного расстояния, для которого L_i и M_{L_i} имеют вполне определенный смысл.

Следует заметить, что состояния, отличающиеся между собой только знаком M_{L_i} и M_{L_2} (и следовательно, также знаком $M_{L_1} + M_{L_2}$), имеют равные энергии, если $M_{L_1} + M_{L_2} \neq 0$. Эти состояния соответствуют двум компонентам молекулярного состояния с $\Lambda \neq 0$, которые вырождены одна по отношению к другой (см. стр. 157). Для $\Lambda = M_{L_1} + M_{L_2} = 0$ каждая комбинация соответствует различному молекулярному состоянию (состоянию Σ).

Рассмотрим в качестве примера такой случай, когда атом в состоянии $S(L_1=0)$ приближается к атому в состоянии $D(L_2=2)$. Тогда $M_{L_1}=0$, а M_{L_2} может принимать значения 2, 1, 0, —1 и —2. Согласно (6.1), мы имеем значения Λ , равные 2, 1 и 0, причем значения 2 и 1 повторяются дважды. Таким образом, мы получаем состояния Δ , Π и Σ , которые имеют различные энергии. Подобным же образом мы получаем из состояния S и из состояния P молекулярные состояния Π и Σ .

В табл. 26 приведены результирующие молекулярные состояния для большинства случаев, наблюдающихся на практике. Если мы имеем несколько состояний одного и того же рода, то их число указывается в скобках после символа терма. Кроме того, в таблице указано, какие состояния Σ имеют место: состояния Σ^+ или состояния Σ^- . Как показали Вигнер и Витмер, это зависит от значений L_i , а также от того, четными или нечетными являются атомные термы, т. е. от того, является ли сумма ΣL_i четной или нечетной. Поэтому в таблице символы атомных термов обозначены индексами g и u . Из таблицы можно видеть, что

в том случае, когда оба атома имеют $L \neq 0$, число результирующих молекулярных состояний довольно велико.

Таблица 26

Электронные состояния молекул, получающиеся из данных состояний разъединенных неодинаковых атомов

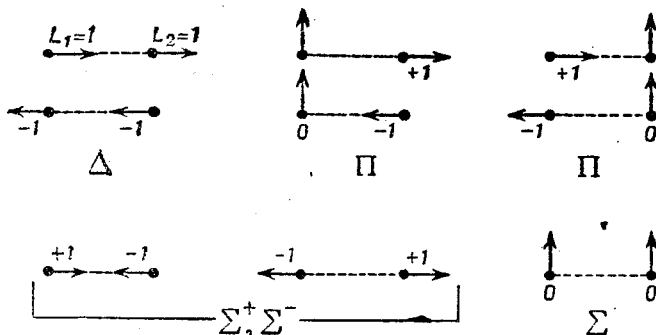
(по Вигнеру и Витмеру [712]; см. также Мэлликен [514])

Состояния разъединенных атомов	Молекулярные состояния
$S_g + S_g$ или $S_u + S_u$	Σ^+
$S_g + S_u$	Σ^-
$S_g + P_g$ или $S_u + P_u$	Σ^-, Π
$S_g + P_u$ или $S_u + P_g$	Σ^+, Π
$S_g + D_g$ или $S_u + D_u$	Σ^+, Π, Δ
$S_g + D_u$ или $S_u + D_g$	Σ^-, Π, Δ
$S_g + F_g$ или $S_u + F_u$	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$
$S_g + F_u$ или $S_u + F_g$	$\Sigma^+, \Pi, \Delta, \Phi$
$P_g + P_g$ или $P_u + P_u$	$\Sigma^+ (2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta$
$P_g + P_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$
$P_g + D_g$ или $P_u + D_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
$P_g + D_u$ или $P_u + D_g$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
$P_g + F_g$ или $P_u + F_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$P_g + F_u$ или $P_u + F_g$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + D_g$ или $D_u + D_u$	$\Sigma^+(3), \Sigma^-(2), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + D_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + F_g$ или $D_u + F_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(5), \Delta(4), \Phi(3), \Gamma(2), \Pi$
$D_g + F_u$ или $D_u + F_g$	$\Sigma^+(3), \Sigma^-(2), \Pi(5), \Delta(4), \Phi(3), \Gamma(2), \Pi$

Состояния Σ^+ и Σ^- подчиняются следующему точному правилу: число состояний Σ^+ больше, чем число состояний Σ^- , когда сумма $L_1 + L_2 + \Sigma l_{i1} + \Sigma l_{i2}$ четная, и меньше числа состояний Σ^- , когда сумма $L_1 + L_2 + \Sigma l_{i1} + \Sigma l_{i2}$ нечетная. Векторная диаграмма на фиг. 134 показывает, каким образом из комбинации $P+P$ отдельных атомов возникает шесть состояний молекулы. Две нижние (левые) конфигурации, дающие состояние Σ , отличаются между собой только знаком обоих значений M_{L_i} . В нулевом приближении они являются вырожденными одно по отношению к другому, так же как и каждая из двух комбинаций, принадлежащая к состоянию Δ и к двум состояниям Π . Состояния Δ и Π сохраняют свое двукратное вырождение даже в том случае, когда учитывается более тонкое взаимодействие двух атомов, а состояния с $\Delta=0$, являющиеся в нулевом приближении вырожденными одно по отношению к другому, при учете такого взаимодействия расщепляются на два различных состояния Σ : на состояние Σ^+ и на состояние Σ^- . Однако было бы ошибочно считать, что терм Σ^+ соответствует одной конфигурации, а терм Σ^- — другой. Обе конфигурации содержатся, так сказать, в обоих состояниях (ср. аналогичный случай, рассмотренный на стр. 162). Состояние Σ , отвечающее третьей

конфигурации с $\Lambda = 0$, будет представлять собой Σ^+ или Σ^- в зависимости от того, имеют ли атомные состояния одинаковую симметрию (оба состояния четные или оба нечетные) или противоположную симметрию (см. вышеприведенное правило).

Определим мультиплетность результирующих молекулярных состояний. Предположим, что связь L_i с полем, создаваемым ядрами, сильна



Фиг. 134. Векторные диаграммы, иллюстрирующие определение молекулярных состояний из комбинации $P+P$ разъединенных атомов.

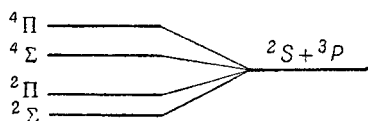
Стрелки показывают ориентации L_i разъединенных атомов. Числа $+1, 0, -1$ дают значения M_{L_1} и M_{L_2} . Читатель легко может проверить, что здесь изображены все ориентации, возможные с квантово-теоретической точки зрения. Для простоты для величины L_i мы пользуемся приближенными значениями $L_i (\hbar/2\pi)$ (а не строгими значениями $\sqrt{L(L+1)} (\hbar/2\pi)$).

по сравнению со связью между L_i и S_i . Так как электрическое поле не оказывает влияния на спин, то два вектора S_1 и S_2 , изображающие спины отдельных атомов, дают в сумме результирующую S , т. е. спин молекулы в целом. Соответствующее квантовое число (см. стр. 26) равно

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), (S_1 + S_2 - 2), \dots, |S_1 - S_2|. \quad (6.2)$$

Для данной ориентации L каждое значение S в (6.2) является возможным, т. е. каждое из состояний, приведенных в табл. 26, может возникнуть с любой из $(2S+1)$ мультиплетностей, определяющихся из (6.2). Состояния с различными мультиплетностями, естественно, имеют различные энергии.

Если, например, одно из двух атомных состояний представляет собой синглетное состояние ($S_1=0$), то возможно только одно значение S молекулы, $S=S_2$, и поэтому молекулярные состояния в данном ряду табл. 26 наблюдаются в этом случае только с мультиплетностью $(2S_2+1)$ (Если оба атомные состояния представляют собой синглеты, то и эти состояния



Фиг. 135. Молекулярные состояния, получающиеся из комбинации $2S+3P$.

Справа — для больших расстояний между ядрами; слева — для случая молекулы.

также являются синглетами.). С другой стороны, если $S_1=S_2=\frac{1}{2}$, то согласно (6.2), $S=1$ или $S=0$, т. е. состояния, определяемые L , согласно табл. 26, могут быть и синглетами, и триплетными. Если $S_1=S_2=1$, то $S=2$, или $S=1$, или $S=0$. Состояния, приведенные

в табл. 26, будут представлять собой сингулеты, триплеты и квинтеты. Если $S_1 = \frac{1}{2}$ и $S_2 = 1$, то $S = \frac{3}{2}$ или $\frac{1}{2}$, т. е. состояния будут представлять собой дублеты и квартеты. На фиг. 135 приведена диаграмма уровней энергии, изображающая схематически молекулярные состояния, определяемые атомом в состоянии 2S и атомом в состоянии 3P .

Из этих рассуждений можно видеть, что многообразие молекулярных состояний гораздо больше, чем многообразие состояний отдельных атомов.

Если связь между L_i и S_i в отдельных атомах сильна по сравнению со связью L_i с междуядерной осью, то в электрическом поле, возникающем в результате приближения одного атома к другому, будет иметь место пространственное квантование J_i ($J_i = L_i + S_i$), а не L_i . При этом электронный момент вдоль междуядерной оси молекулы (включающий в себе спин), т. е. Ω , получается путем сложения значений M_{J_i} . Мы имеем, аналогично (6.1), следующее выражение:

$$\Omega = |M_{J_1} + M_{J_2}|. \quad (6.3)$$

Каждой комбинации значений M_{J_i} соответствует определенное молекулярное состояние с тем исключением, что состояния, отличающиеся только знаком M_{J_1} и M_{J_2} , образуют вырожденную пару, если $\Omega \neq 0$. При этом типе связи определенное значение имеет только Ω , а не Λ (случай с; см. стр. 165).

Когда оба J_i представляют собой целые числа, то результирующие значения Ω для данной комбинации значений J_i такие же, как значения Λ для такой же комбинации значений L_i (см. табл. 26). Подобным же образом условия для состояний 0^+ и 0^- такие же, как для состояний Σ^+ и Σ^- . Например, для случая $J_1 = 1$ и $J_2 = 1$ мы получаем для результирующих молекулярных состояний значения Ω , равные 2, 1, 1, 0^+ , 0^+ , 0^- , если оба атомные состояния четные.

Если оба J_i представляют собой полуцелые числа, то значения Ω можно получить аналогичным путем из (6.3). В этом случае число состояний с $\Omega = 0$ четное, причем одна половина этих состояний представляет собой состояния 0^+ , а другая половина состояний 0^- . Например, для $J_1 = \frac{3}{2}$, $J_2 = \frac{3}{2}$, мы получаем значения Ω , равные 3, 2, 2, 1, 1, $1, 0^+$, 0^+ , $0^-, 0^-$, или для $J_1 = \frac{3}{2}$, $J_2 = \frac{1}{2}$ мы получаем значения Ω , равные 2, 1, 1, 0^+ , 0^- .

В том случае, когда одно J_i целое, а другое полуцелое, тоже легко образовать все возможные значения $M_{J_1} + M_{J_2}$ и определить Ω из (6.3). Значение $\Omega = 0$ здесь отсутствует.

Естественно, что для данных L_1 , S_1 и L_2 , S_2 отдельных атомов возможные значения Ω , получающиеся из (6.3), будут такие же, как и значения Ω , полученные из значений Λ (6.1) и S (6.2).

Одинаковые атомы. Если ядра двух атомов, соединяющихся в молекулу, имеют одинаковый заряд, то необходимо различать, находятся ли оба атома в одном и том же состоянии или нет. Если они находятся в одном и том же состоянии, то мы получим точно такие же молекулярные состояния, как и для различных атомов [см. табл. 26 и выражение (6.2)]. Однако в случае одинаковых атомов мы имеем также свойство симметрии (четность или нечетность) электронных собственных функций (см. стр. 161). Общие правила определения того, какие из результирующих состояний являются четными, а какие нечетными, были даны Вигнером и Витмером (см. также Мэлликен [514]). Мы приводим в табл. 27 только результирующие типы термов для наблюдающихся на практике случаев.

Если два атома (с одинаковым зарядом ядра) не находятся в одинаковом состоянии, то при большом расстоянии между ядрами имеет место

резонанс между каждыми двумя состояниями системы, когда либо один, либо другой из атомов находится в более высоком возбужденном состоянии. Согласно табл. 26 и соотношению (6.2), из обоих последних случаев получаются одинаковые молекулярные термы. Например, из $^1S_g + ^1P_u$ мы получаем $^1\Sigma^+$ и $^1\Pi$. Однако мы получаем те же состояния также и из $^1P_u + ^1S_g$, т. е. тогда, когда энергии возбуждения двух одинаковых атомов поменялись между собой местами. Таким образом, мы имеем два терма $^1\Sigma^+$ и два терма $^1\Pi$, которые имеют при большом расстоянии между ядрами равные энергии. Следовательно, в результате взаимодействия двух атомов, при уменьшении расстояния между ядрами,

Таблица 27

Электронные состояния молекул, получающиеся из одинаковых состояний разведенных одинаковых атомов
(по Вигнеру и Витмеру [712]; см. также Мэлликен [514])

Состояния разведенных атомов *	Молекулярные состояния
$^1S + ^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + ^2S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$
$^3S + ^3S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+$
$^4S + ^4S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+, ^7\Sigma_u^+$
$^1P + ^1P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g$
$^2P + ^2P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g, ^3\Sigma_u^+(2), ^3\Sigma_g^-, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u, ^3\Delta_u$
$^3P + ^3P$	Синглетные и триплетные термы такие же, как для $^2P + ^2P$; кроме того $^5\Sigma_g^+(2), ^5\Sigma_u^-, ^5\Pi_g, ^5\Pi_u, ^5\Delta_g$
$^1D + ^1D$	$^1\Sigma_g^+(3), ^1\Sigma_u^-(2), ^1\Pi_g(2), ^1\Pi_u(2), ^1\Delta_g(2), ^1\Delta_u, ^1\Phi_g, ^1\Phi_u, ^1\Gamma_g$
$^2D + ^2D$	Синглеты, как и для $^1D + ^1D$; кроме того, $^3\Sigma_u^+(3), ^3\Sigma_g^-(2), ^3\Pi_u(2), ^3\Pi_g(2), ^3\Delta_u(2), ^3\Delta_g, ^3\Phi_u, ^3\Phi_g, ^3\Gamma_u$
$^3D + ^3D$	Синглеты как и для $^1D + ^1D$, триплеты, как и для $^2D + ^2D$, и квинтеты, как и синглеты.

* Здесь неважно, с каким атомным состоянием — четным или нечетным — мы имеем дело, так как оба атома находятся в одном и том же состоянии.

мы получаем четыре различных состояния с различной энергией. Подробное вычисление показывает, что одно состояние из каждой пары одинаковых состояний является четным, а другое — нечетным¹⁾. Таким образом, в случае $^1S_g + ^1P_u$ мы получаем для одинаковых атомов состояния $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Pi_g$ и $^1\Pi_u$. Подобным же образом в более сложных случаях каждое состояние, имеющее место для неодинаковых атомов [см. табл. 26 и соотношение (6.2)], для одинаковых атомов повторяется дважды: один раз

¹⁾ Конечно, это не означает, что нечетное состояние соответствует возбуждению одного атома, а четное — возбуждению другого атома.

как нечетное, а другой раз как четное состояние. Поэтому нет необходимости приводить специальную таблицу.

В том случае, когда имеется сильная связь между L_i и S_i (случай c), опять соблюдаются аналогичные соотношения. Если атомы находятся в одинаковом состоянии и если J представляет собой целое число, то мы можем воспользоваться табл. 27, если заменим L на J , а Δ на Ω и рассмотрим только сингулетные состояния. Для того случая, когда J полуцелое, мы дополним таблицу следующими двумя примерами. Если оба атома находятся в одинаковом состоянии с $J = \frac{1}{2}$, мы получаем молекулярные состояния: $1_u, 0_g^+, 0_u^-,$ где числа дают значения Ω . Для $J_1 = J_2 = \frac{3}{2}$ мы получаем: $3_u, 2_u, 2_g, 1_u, 1_g, 1_u, 0_g^+, 0_u^-, 0_g^+, 0_u^-$. Если атомы находятся в разных состояниях, то, как и раньше, каждое из состояний, соответствующих различным атомам, встречается дважды: один раз как нечетное и другой раз как четное состояние.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОВ ИЗ СОСТОЯНИЙ ОБЪЕДИНЕННОГО АТОМА

Различные атомы. Если мы представим себе, что ядро атома расщепляется на два различных ядра, то для малого расстояния между получающимися в результате расщепления ядрами это расщепление оказывает такое же влияние на состояние системы, как внешнее электрическое поле. Если L и S — орбитальный момент и спин объединенного атома, то для результирующей молекулы справедливо следующее соотношение (см. гл. V, раздел 1):

$$\Lambda = |M_L| = L, L-1, L-2, \dots, 0. \quad (6.4)$$

Спин S молекулы остается таким же, как в атомном состоянии, из которого получается данное молекулярное состояние. Таким образом, если мы имеем, например, состояние 3D_g атома магния, то мы получим молекулярные состояния ${}^3\Delta, {}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma$, если представим себе, что ядро разделено на ядра Be и O, или на ядра B и N, и т. д. Как показывает подробное вычисление, результирующее состояние Σ будет представлять собой состояние Σ^+ или состояние Σ^- в зависимости от того, будет ли сумма $L + \Sigma I_i$ для объединенного атома четной или нечетной. Поэтому в нашем примере мы получим ${}^3\Sigma^+$, так как сумма $L + \Sigma I_i$ для 3D_g четная.

Если L и S сильно связаны в объединенном атоме, то при разделении ядер не происходит разрыва связи между L и S . В этом случае состояние объединенного атома с данным J расщепляется на молекулярные состояния, для которых

$$\Omega = |M_J| = J, J-1, J-2, \dots, \frac{1}{2} \text{ или } 0, \quad (6.5)$$

где самое низкое значение Ω равно $\frac{1}{2}$ или 0 в зависимости от того, является ли J полуцелым или целым числом. В последнем случае состояние с $\Omega = 0$ представляет собой состояние 0^+ или состояние 0^- в соответствии с тем, является ли сумма $J + \Sigma I_i$ четной или нечетной.

Одинаковые атомы. При расщеплении объединенного атома на атомы, ядра которых имеют одинаковый заряд, например, при расщеплении атома Mg на атомы C + C, мы получим точно такие же состояния, как и для случая различных атомов, с той разницей, что надо учесть свойства симметрии (четность — нечетность). Вычисление показывает, что

результатирующие молекулярные состояния будут все четными или все нечетными в соответствии с тем, является ли состояние объединенного атома четным или нечетным. В вышеприведенном примере мы получаем поэтому для S_2 состояния ${}^3\Delta_g$, ${}^3\Pi_g$ и ${}^3\Sigma_g^+$.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МНОГООБРАЗИЯ ТЕРМОВ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ

а) Квантовые числа отдельных электронов

Как мы видели в гл. II, в спектре молекулы He_2 (а также в спектрах некоторых других молекул, например H_2 и N_2) наблюдаются ридберговские серии полос вместо обычно наблюдаемых колебательных серий. Очевидно, эти серии возникают в результате переходов из образующих ридберговскую серию электронных состояний (см. гл. I, стр. 17) в низшее электронное состояние.

В случае атомов ридберговская серия термов соответствует возбуждению одного электрона с переходом на орбиты с различными главными квантовыми числами. Можно попытаться проверить, годится ли такое объяснение в случае молекул. Для этой цели мы должны подробно исследовать движение отдельных электронов в молекуле и рассмотреть соответствующие квантовые числа.

Движение электрона в электрическом поле с осевой симметрией. Рассмотрим сначала движение одного электрона на большом расстоянии от самой молекулы, состоящей из двух ядер и из остальных электронов (например, электрон,двигающийся вокруг He_2^+). Предположим, что ядра закреплены на некотором расстоянии одно от другого. Такая система называется системой с двумя центрами. Можно с хорошим приближением считать, что силовое поле, действующее на внешний электрон, обладает осевой симметрией (по отношению к междуядерной оси). Предположим, что эта осевая симметрия соблюдается не приближенно, а точно.

Исследование уравнений Шредингера (1.12) для движения электрона в таком силовом поле (V обладает осевой симметрией и стремится к нулю при больших расстояниях) показывает, что, как и в случае атома, уравнение имеет решение для любого положительного значения энергии E и лишь для некоторых дискретных отрицательных значений E . Значение $E=0$ соответствует бесконечно большому расстоянию электрона от молекулы при относительной кинетической энергии, равной нулю.

Как и для атома, непрерывная область положительных значений E соответствует удалению или захвату электрона (ионизации или рекомбинации) с кинетической энергией, которая не равна нулю даже на бесконечно большом расстоянии от молекулы, тогда как при дискретных отрицательных значениях E электрон оказывается связанным в молекуле. Следовательно, отрицательные значения E соответствуют стационарным состояниям системы. Согласно квантовой механике, мы можем, не учитывая электронный спин, охарактеризовать стационарные состояния тремя квантовыми числами, из которых, однако, только одно точно определено для всех расстояний между двумя ядрами. Это квантовое число совершенно аналогичное квантовому числу Λ , введенному нами ранее для электронного состояния молекулы в целом, мы обозначим через λ . Соответствующий вектор λ представляет собой компоненту орбитального момента электрона относительно междуядерной оси и имеет величину $\lambda(h/2\pi)$. Таким образом, если $\lambda \neq 0$, то электрон вращается вокруг междуядерной оси (даже согласно квантовой механике). Возможные значения λ равны 0, 1, 2, 3... В зависимости от того, какое из этих

значений имеет данный электрон, он называется σ , π , δ , φ ... электроном соответственно.

Другие два квантовые числа можно определить лишь приближенно. Это можно сделать двумя различными путями в зависимости от того, исходим ли мы из случая очень малого междядерного расстояния ($r \rightarrow \infty$) или из случая очень большого междядерного расстояния ($r \rightarrow 0$).

В объединенном атоме, т. е. при $r=0$ возможные состояния электрона определяются квантовыми числами n и l (см. стр. 24). Если объединенный атом расщепляется таким образом, что расстояние между двумя атомами остается все же малым, то возможные электронные орбиты такие же, как и для объединенного атома в электрическом поле (эффект Штарка). В этом случае (малое междядерное расстояние) квантовые числа n и l приближенно еще имеют тот же смысл, что и в атоме. Орбитальный момент l электрона пространственно квантуется в поле и прецессирует с постоянной компонентой $m_l(h/2\pi)$ вокруг направления поля (см. фиг. 90, которая иллюстрирует соответствующее поведение L)¹⁾. Состояния с различными $|m_l|$ имеют несколько различные энергии; $|m_l|$ представляет собой квантовое число λ , которое было введено нами ранее и которое сохраняет свое значение как орбитальный момент относительно междядерной оси для любого междядерного расстояния. Таким образом, λ может принимать при данном значении l следующие значения:

$$\lambda = l, l-1, l-2, \dots, 0. \quad (6.6)$$

Состояния с $\lambda \neq 0$ двукратно вырождены, так как положительное и отрицательное $|m_l|$, имеющие одинаковую абсолютную величину, соответствуют одному и тому же λ .

На фиг. 136 приведена диаграмма уровней энергии электрона для случая малого междядерного расстояния. На этой диаграмме значения трех квантовых чисел обозначены символами $2s\sigma$, $3p\pi$, $4d\pi$ и т. д., в которых цифра дает значение n , латинская буква — значение l (как и для атомов), а греческая буква дает значение λ . При увеличении расстояния между ядрами расщепление состояний с различными λ при одинаковом n и одинаковом l становится все больше и больше, и n и l все более и более теряют свой смысл как квантовые числа. Однако, согласно адиабатическому закону Эренфеста (см. А. А.), число состояний при этом не изменяется. Поэтому мы можем получить вышеупомянутым путем многообразие состояний электрона даже для промежуточных междядерных расстояний.

При очень большом расстоянии между двумя ядрами, которые мы обозначим буквами A и B , можно считать, что электрон принадлежит или к ядру A или к ядру B . Предположим, что в данном атоме он имеет квантовые числа n и l . Когда атомы сближаются, возникает электрическое поле, в котором происходит пространственное квантование l , причем компонента l в направлении междядерной оси равна $m_l(h/2\pi)$. Здесь $|m_l| = \lambda$ опять отвечает орбитальному моменту электрона относительно междядерной оси. Значения n и l , соответствующие электрону в „разделенных“ атомах, мы пишем символически после символов, обозначающих значение λ (иногда в скобках); например, $\sigma 1s$, или $\sigma(1s)$, $\pi 3d$.

¹⁾ В старой интерпретации Бора это означало бы, что плоскость эллиптической орбиты (которая перпендикулярна к l) может быть наклонена только под определенными углами к междядерной оси и вращается вокруг этой оси так, что угол наклона остается постоянным.

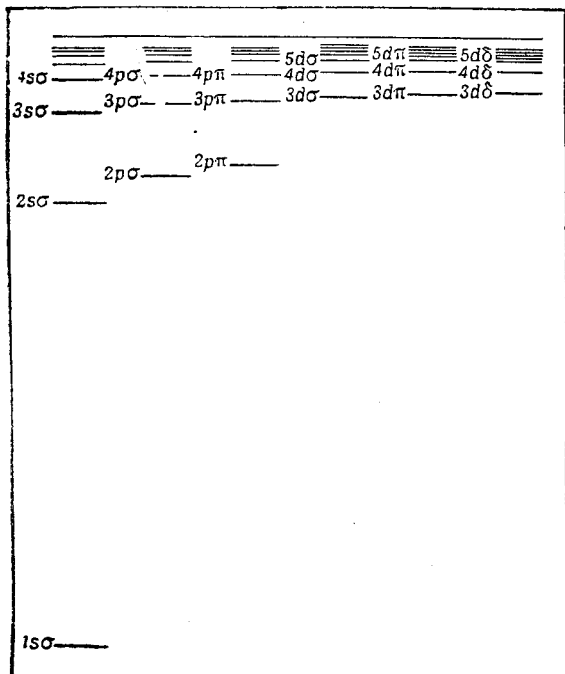
или $\pi(3d)$ и т. д. Если возможно, то указывается также, к какому атому относится данный электрон; например, $4s_A$, $4s_B$ и т. д. Следует заметить, что квантовые числа n и l , которые имеет электрон в одном из разделенных атомов, вообще говоря, отличаются от тех, которые этот электрон имел бы в объединенном атоме.

Согласно квантовой механике, мы не можем говорить об определенных орбитах электрона вокруг двух ядер, а можем лишь определить вероятность нахождения электрона в той или иной точке объема молекулы.

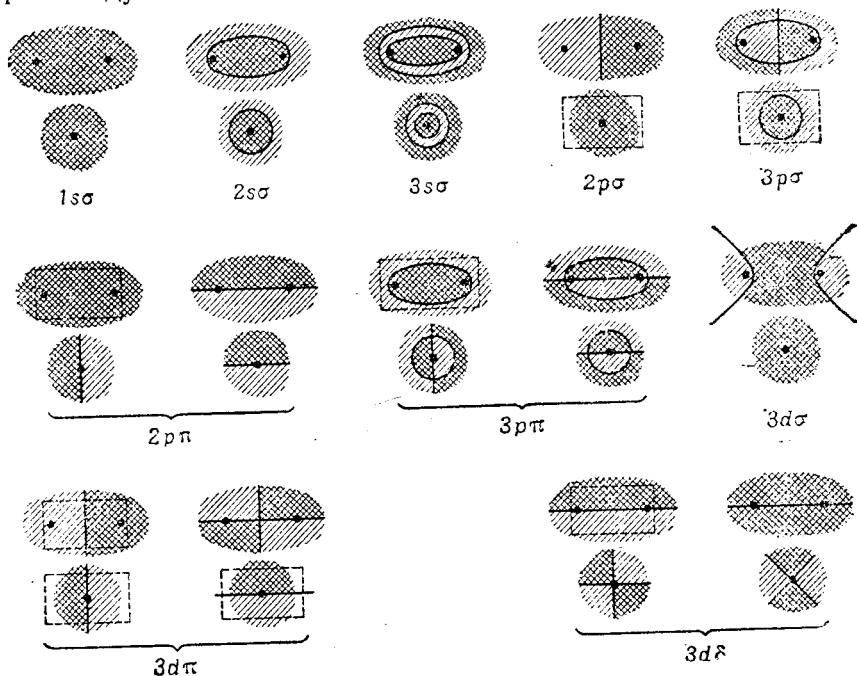
Эта вероятность равна квадрату величины собственной функции волнового уравнения, соответствующего данному значению энергии (см. стр. 20). Чтобы иллюстрировать форму собственных функций (для низших состояний), мы приводим на фиг. 137 их узловые поверхности (т. е. поверхности, на которых эти функции равны нулю) в двух поперечных сечениях (Вейцель [703]). Строго говоря, фиг. 137 справедлива только для случая, в котором молекула состоит только из двух ядер; однако качественно она справедлива также и для более общего случая, который рассматривается здесь (электрическое поле с осевой симметрией). Узловые поверхности представляют собой плоскости, проходящие через междуядерную ось, или эллипсоиды вращения, или гиперболоиды вращения, фокусами которых служат ядра.

В некоторых случаях гиперболоиды вырождаются в плоскость, перпендикулярную к междуядерной оси. Знак собственной функции указан различной штриховкой. По одну и по другую стороны от узловой поверхности собственная функция имеет противоположные знаки.

Если два ядра имеют неравные заряды, то в двух точках, расположенных симметрично по отношению к средней точке, данная собственная функция имеет различную величину. Очевидно, что плотность вероятности больше вблизи ядра с большим зарядом. Если, однако, оба ядра имеют равные заряды, то собственная функция имеет одинаковую величину в двух точках, расположенных симметрично по отношению к средней точке (см. также стр. 161 и далее), и может отличаться только знаком. В соответствии с прежней терминологией, состояния электрона (для случая одинаковых зарядов ядер) называются четными (g) или нечетными (u) в зависимости от того, остается ли собственная функция неизменной при инверсии или же меняет при этом свой знак.



Символически мы пишем: σ_g , σ_u , π_g , π_u , ... Из фиг. 137 легко усмотреть, что для четного l объединенного атома (s -, d -... электроны) собственные функции обладают свойством g , а для нечетного l (p -, f -, ... электроны) они обладают свойством u . При бесконечно большом расстоянии между ядрами два состояния, такие как $\pi 2p_A$ и $\pi 2p_B$, имеют одинаковую энергию, если $A = B$. При сближении атомов это вырождение устраняется, и мы получаем в данном случае состояния π_g и π_u . Другие состояния электрона ведут себя соответствующим образом. Поэтому для больших



Фиг. 137. Узловые поверхности собственных функций электрона в поле двух неподвижных центров (по Вейцелю [703]).

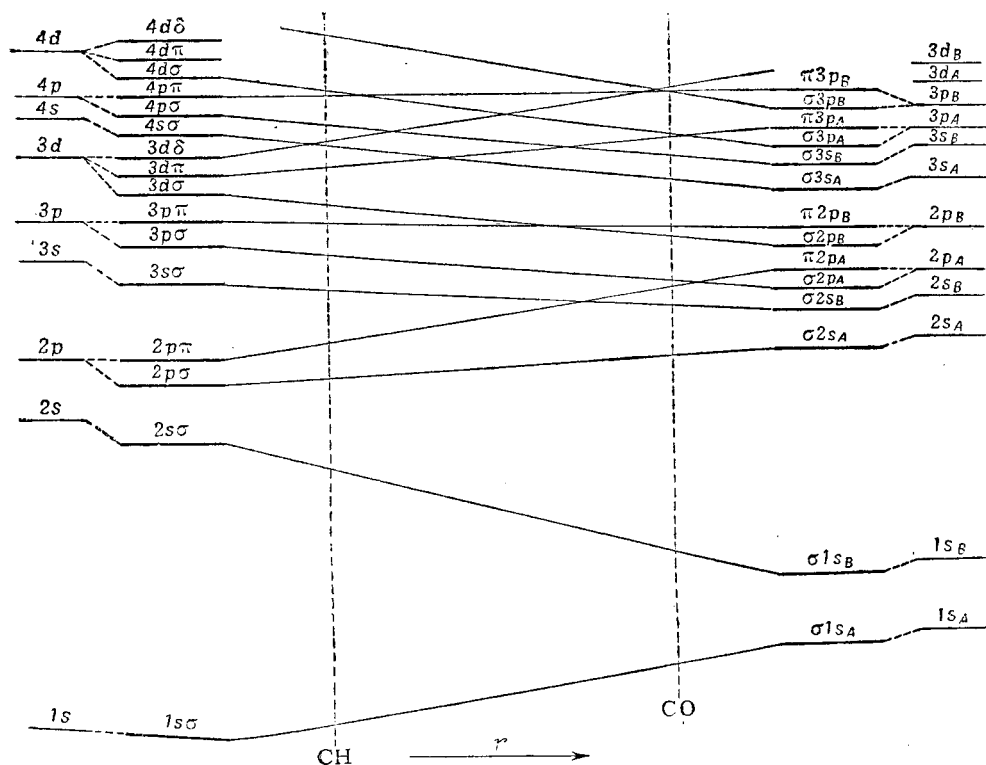
В каждом случае изображены два поперечных сечения — поперечное сечение, содержащее линию, соединяющую ядра и поперечное сечение, перпендикулярное к первому. Знак собственной функции (— или +) указан соответственно простой и двойной штриховкой. Пунктирный прямоугольник указывает на то, что плоскость рисунка является узловой плоскостью. В этом случае штриховка дает знак собственной функции непосредственно перед плоскостью рисунка. В случае π - и δ -электронов имеются две собственные функции, соответствующие двукратному вырождению.

расстояний между ядрами и для одинаковых зарядов ядер мы пользуемся обозначениями $\pi_u 2p$, $\pi_g 2p$ и т. д. Для одинаковых зарядов ядер свойство g — u точно определяется для любого междуядерного расстояния.

К трем квантовым числам λ , n и l (последние два соответствуют или разделенным атомам или объединенному атому), естественно, надо прибавить квантовое число s спина электрона, которое ведет себя для любого расстояния между двумя ядрами таким же образом, как и в случае атомов.

Собственные функции, с которыми мы имели дело ранее, относятся к движению электрона без учета спина. Они называются также „орбитальными волновыми функциями“ и соответствующие состояния называются „орбиталями“ (см. Мэлликен [517]). Однако надо заметить, что в квантовой механике мы не можем говорить о действительных орбитах.

Для последующих рассуждений важно установить, как изменяются орбитали при переходе от малых междядерных расстояний к большим, и в частности, установить, в какие орбитали одного предельного случая переходят орбитали другого предельного случая. До сих пор точное вычисление для промежуточных междядерных расстояний было произведено только для случая H_2^+ [505], [663] и [296]. Однако и в более общем



Фиг. 138. Соответствие электронных орбиталей в системе с двумя центрами для случая неравных ядерных зарядов.

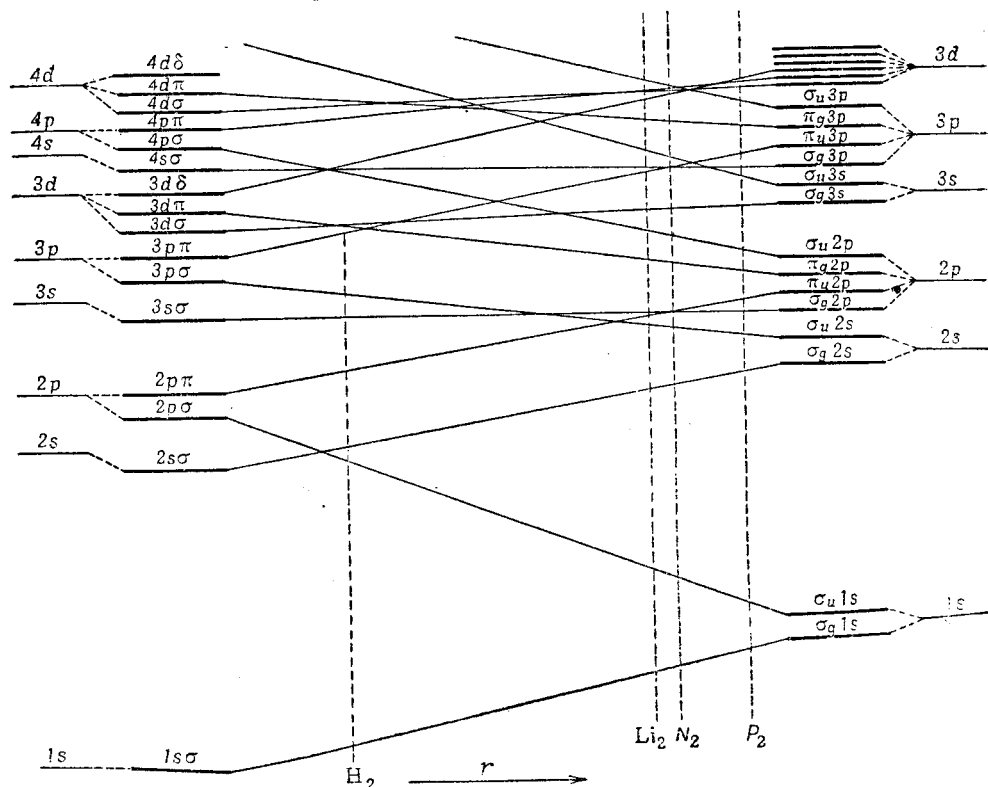
С левой и правой стороны приведены орбитали объединенного и разъединенных атомов, и, соответственно, также орбитали молекулы для очень малых и очень больших ядерных расстояний. Вертикальные пунктирные линии дают приближенные положения, соответствующие указанным молекулам. Следует заметить, что шкала r на этой и следующей диаграммах никоим образом не является линейной, а имеет гораздо меньший масштаб в правой части диаграммы. Вследствие такого изменения шкалы соединительные прямые линии между правой и левой стороной соответствуют не линейному изменению энергии в зависимости от r , а такому изменению, которое более близко к действительности, хотя и является все же довольно грубым приближением.

случае мы можем получить, по крайней мере, общее представление об относительных энергиях орбиталей и найти зависимость энергии от междядерного расстояния, производя интерполяцию между предельными случаями следующим образом.

На фиг. 138 горизонтальными линиями справа и слева изображены (для случая неравных ядерных зарядов) относительные энергии возможных орбиталей электрона в двух предельных случаях. Мы должны считать, что орбиталь σ слева может переходить только в орбиталь σ справа, а орбиталь π может переходить только в орбиталь π и т. д. Теория показывает, что две различные орбитали σ (и соответственно π , δ и т. д.) не пересекаются при изменении междядерного расстояния (см. также стр. 220). Поэтому будет иметь место вполне определенное соотношение

между орбиталями слева и орбиталями справа; самая нижняя орбиталь σ справа переходит в самую нижнюю орбиталь слева, вторая нижняя орбиталь σ справа переходит во вторую нижнюю слева и т. д. Орбитали π , δ , ... ведут себя соответствующим образом. На фиг. 138 это соотношение показано соединительными линиями.

Кроме того, в случае равных зарядов ядер свойства симметрии g — u должны сохраняться при переходе от левой части диаграммы к правой.



Фиг. 139. Соответствие электронных орбиталей системы с двумя центрами для случая равных ядерных зарядов. См. замечания к фиг. 138.

σ_u может перейти только в σ_u и т. д. Поэтому порядок орбиталей для промежуточных междуядерных расстояний должен несколько изменяться по сравнению со случаем ядер с неодинаковым зарядом. Это измененное соотношение показано на фиг. 139.

Таким образом, можно видеть, что в обоих случаях обозначения при малых междуядерных расстояниях находятся в определенном соотношении с обозначениями при больших междуядерных расстояниях. Поэтому в рассматриваемой задаче с одним электроном обе системы обозначений эквивалентны.

Вблизи обоих предельных случаев те состояния, которые, отличаются только главным квантовым числом (например, $2p\sigma$, $3p\sigma$, $4p\sigma$) образуют приближенно серию Ридберга, так как в предельных случаях эти состояния соответствуют такой серии. В частности, для большого n , т. е. когда расстояние электрона от атома велико по сравнению с междуядерным расстоянием, система приближается к предельному случаю объединенного атома, и поэтому в большинстве случаев для большого

н мы должны ожидать серии Ридберга. В соответствии с этим, наблюдаемые серии электронных состояний для He_2 , N_2 и др., действительно, следует интерпретировать как совокупность термов одного электрона (оптического электрона), движущегося в поле остальной части молекулы. Из границы серии Ридберга мы можем получить точное значение ионизационного потенциала рассматриваемой молекулы (как и в случае атомов).

При решении волнового уравнения (1.12) для электрона в поле с осевой симметрией удобно ввести цилиндрические координаты z , ρ и φ , где осью z служит междуядерная ось, ρ — расстояние, отложенное по перпендикуляру от междуядерной оси, а φ — азимут относительно некоторой неподвижной плоскости, проходящей через междуядерную ось. Тогда выражение $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$ в (1.12) переходит в $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}$. Волновое уравнение, следовательно, примет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0, \quad (6.7)$$

где V зависит только от z и ρ . Поэтому решение можно написать в виде произведения функций от z и ρ и функции от φ :

$$\psi = \chi(z, \rho) \cdot f(\varphi). \quad (6.8)$$

Подставляя (6.8) в (6.7) и умножая на $\rho^2 / [\chi(z, \rho) \cdot f(\varphi)]$, получим:

$$\frac{\rho^2}{\chi} \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} + \frac{\rho^2}{\chi} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \frac{\rho}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \frac{8\pi^2 m \rho^2}{h^2} [E - V(z, \rho)] = -\frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2},$$

где левая сторона зависит только от ρ и z , тогда как правая зависит только от φ . Поэтому обе стороны должны быть равны постоянной, которую обозначим λ^2 . Следовательно, для $f(\varphi)$ мы получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 f(\varphi)}{d\varphi^2} + \lambda^2 f(\varphi) = 0,$$

решение которого имеет вид

$$f(\varphi) = e^{\pm i\lambda\varphi} \quad (6.9)$$

Так как ψ должно быть всюду однозначно, то мы должны потребовать, чтобы $f(\varphi + 2\pi) = f(\varphi)$. Согласно (6.9), это возможно только тогда, когда λ имеет целочисленное значение. λ представляет собой введенное нами ранее квантовое число. Вышеприведенные рассуждения показывают, что оно имеет вполне определенное значение для каждого междуядерного расстояния. Подставляя $e^{\pm i\lambda\varphi}$ в (6.8), получаем:

$$\psi = \chi(z, \rho) e^{\pm i\lambda\varphi}. \quad (6.10)$$

Возможность выделения множителя $e^{\pm i\lambda\varphi}$ объясняется тем, что потенциальная энергия системы не зависит от φ . Более подробное вычисление показывает, что $\lambda(h/2\pi)$ действительно представляет собой орбитальный момент относительно междуядерной оси (см. А. А.). Таким образом, при $\lambda > 0$ имеет место, даже с квантовомеханической точки зрения, вращение электрона относительно междуядерной оси, хотя определенных орбит не имеется.

Согласно (6.10), для одного и того же χ и для данного $\lambda \neq 0$ существуют две собственные функции (двукратное вырождение). Для $\lambda = 0$ имеется только одна собственная функция, обладающая вращательной симметрией относительно междуядерной оси. Для $\lambda \neq 0$ мы можем вместо двух функций (6.10) воспользоваться любой линейной комбинацией этих функций (см. стр. 157), например, функциями $\chi(z, \rho) \cos \lambda\varphi$ и $\chi(z, \rho) \sin \lambda\varphi$, которые имеют узловые плоскости λ , проходящие через междуядерную ось (в обоих случаях под различными углами).

Квантовые числа, соответствующие функции χ , можно точно определить только в том случае, если χ можно представить в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной координаты. Это можно сделать в предельных случаях (объединенный атом или разделенные атомы), в которых χ можно представить в виде произведения двух функций, из которых одна зависит только от r , а другая только от ϑ , где r и ϑ — полярные координаты, т. е. $r (= \sqrt{z^2 + \rho^2})$ представляет собой расстояние данной

точки от центра, а $\vartheta (= \arq \operatorname{tg} p/z)$ — угол между осью z (междуядерной осью) и радиус-вектором, проведенным из центра в данную точку. Поэтому мы можем в этих предельных случаях определить квантовые числа n и l (см. выше) вполне точно, а вблизи этих предельных случаев приближенно. Однако в области промежуточных ядерных расстояний n и l , вообще говоря, определить точно нельзя. Только в том случае, когда молекула состоит из двух ядер и одного электрона (например, H_2^+), χ можно представить в виде произведения $f(\mu) \cdot g(\nu)$, где μ и ν — эллиптические координаты (см., например, Вейцель [33]). В этом случае мы можем соответственным образом точно определить для любого междуядерного расстояния, наряду с λ , два других квантовых числа, которые находятся в определенном соотношении со значениями n и l объединенного атома или разделенных атомов. Мы не будем, однако, подробно рассматривать здесь этот случай.

Во многих случаях собственные функции одного электрона в молекуле (молекулярные орбитали) можно представить приближенно в виде линейной комбинации орбитальных волновых функций отдельных атомов (атомные орбитали). Например, в случае равных ядерных зарядов орбиталь σ_{2p} для большого междуядерного расстояния имеет одинаковую энергию для каждого из двух атомов. При меньших междуядерных расстояниях происходит расщепление на $\sigma_g 2p$ и $\sigma_u 2p$. Пусть $\psi_A(\sigma_{2p})$ и $\psi_B(\sigma_{2p})$ представляют собой орбитальные волновые функции σ_{2p} -электрона в атомах A и B , соответственно. В случае равных ядерных зарядов эти две функции имеют совершенно одинаковую форму, и их можно привести к совпадению путем сдвига вдоль линии AB . Можно показать, что молекулярные орбитальные волновые функции, отвечающие орбиталям $\sigma_g 2p$ и $\sigma_u 2p$, в первом приближении определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\psi_{AB}(\sigma_g 2p) &= \psi_A(\sigma_{2p}) + \psi_B(\sigma_{2p}), \\ \psi_{AB}(\sigma_u 2p) &= \psi_A(\sigma_{2p}) - \psi_B(\sigma_{2p}).\end{aligned}\quad (6.11)$$

Для других орбиталей справедливы такие же соотношения с тем исключением, что для орбиталей π , φ , ... свойства $+$ и $-$ меняются местами. Чтобы ввести этот способ представления молекулярных орбитальных волновых функций непосредственно в самый символ, Мэлликен [519], например, для вышеупомянутых двух орбиталей, вместо $\sigma_g 2p$ и $\sigma_u 2p$ пишет $(\sigma_{2p} + \sigma_{2p}, \sigma_g)$ и $(\sigma_{2p} - \sigma_{2p}, \sigma_u)$ или, сокращенно, $(\sigma + \sigma, \sigma_g)$ и $(\sigma - \sigma, \sigma_u)$ и аналогичным образом и для других случаев.

Для ядер с неодинаковыми зарядами при очень больших междуядерных расстояниях собственные функции $\psi_A(\sigma_{2p})$ и $\psi_B(\sigma_{2p})$ (и соответственно для других орбиталей) уже не имеют совершенно одинаковой формы. Для малых междуядерных расстояний орбитальная волновая функция представляет собой, как и в предыдущем случае, „смесь“ двух собственных функций (линейную комбинацию). Однако коэффициенты теперь уже не будут просто равны $+1$ или -1 . Мы будем иметь следующие выражения:

$$\begin{aligned}\psi_{AB}(\sigma_{2p_A}) &= a\psi_A(\sigma_{2p}) + b\psi_B(\sigma_{2p}), \\ \psi_{AB}(\sigma_{2p_B}) &= c\psi_A(\sigma_{2p}) - d\psi_B(\sigma_{2p}),\end{aligned}\quad (6.12)$$

где $a > b$ и $d > c$. Разница между a и b (а также c и d) тем больше, чем больше разница в ядерных зарядах. Эти собственные функции также даются Мэлликеном в символах для орбитальных функций. Он пишет: $(\sigma_{2p_A} + \sigma_{2p_B}, \sigma)$ и $(\sigma_{2p_A} - \sigma_{2p_B}, \sigma)$, соответственно, причем $2p$ иногда опускается. Аналогичными обозначениями он пользуется и для других случаев.

Несколько электронов. Рассуждения предыдущего раздела можно применить с некоторым приближением ко всем электронам молекулы, так как в первом приближении движение каждого электрона можно рассматривать как движение в поле с осевой симметрией, получающемся путем усреднения различных положений других электронов. Однако в действительности поле, действующее на один электрон, естественно зависит от мгновенных положений других электронов и поэтому не обладает, строго говоря, вращательной симметрией. Это отклонение имеет тем меньшее значение, чем больше расстояние рассматриваемого электрона от остальных электронов. Таким образом, мы можем с некоторым приближением охарактеризовать каждый отдельный электрон в молекуле введенными выше квантовыми числами (см. также фиг. 137—139).

Электроны могут находиться в любом из рассмотренных выше орбитальных состояний. Электронная конфигурация молекулы определяется квантовыми числами всех электронов в молекуле. Состояния с различными электронными конфигурациями имеют различные энергии. Вообще же, как мы увидим ниже, даже одной и той же электронной конфигурации отвечает несколько различных энергетических состояний системы.

Если два или более электронов в молекуле имеют одинаковые квантовые числа (кроме спина) и одинаковую симметрию g или u , то эти электроны называются эквивалентными электронами.

б) Принцип Паули в случае молекулы

В молекуле, так же как и в атоме, число электронов, которые могут находиться в одном и том же орбитальном состоянии, ограничено принципом Паули. Согласно этому принципу, в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковую комбинацию четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s , или, так как m_s может принимать только значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, не может быть больше двух электронов, имеющих одинаковую комбинацию трех квантовых чисел: n , l и m_l .

Для молекул этот принцип непосредственно следует из предыдущих рассуждений, если мы вспомним, что число состояний атомной системы не изменяется при изменении условий связи. Поэтому мы можем исходить из случая очень малых междядерных расстояний, для которого квантовые числа n и l имеют вполне определенное значение. Так как при этом $\lambda = |m_l|$, то при данных n и l может существовать только два электрона с $\lambda = 0$ ($m_l = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$) и только четыре электрона с $\lambda \neq 0$ ($m_l = +\lambda$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ и $m_l = -\lambda$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$). В табл. 28 приведены эти соотношения для различных значений n и l (аналогично тому, как это было сделано для атомов в табл. 3). Значение энергии растет при переходе от левых столбцов к правым. Так, оболочка σ молекулы заполнена двумя электронами, а оболочка π — четырьмя электронами, оболочка δ — также четырьмя электронами и т. д.

Таблица 28

Принцип Паули для случая молекулы
(для малых междядерных состояний)

n	1	2			3					4	
l	0	0	1		0	1		2		...	
λ	0	0	0	1	0	0	1	0	1	2	...
m_l	0	0	0	+1-1	0	0	+1-1	0	+1-1	+2-2	...
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	...
	1s σ	2s σ	2p σ	2p π	3s σ	3p σ	3p π	3d σ	3d π	3d δ	...

Мы получим те же самые результаты, если будем исходить из случая ядер, далеко отстоящих одно от другого. Тогда для ядер с неравными зарядами порядок оболочек будет следующий:

$$1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_A, 2p_B, \pi 2p_A, \pi 2p_B, \dots \quad (6.13)$$

Как и раньше, на основании принципа Паули, каждая оболочка σ может содержать только два электрона, а каждая оболочка π , δ ... и т. д. — только четыре электрона, хотя в случае равных зарядов ядер мы в действительности имеем четыре эквивалентных $1s$ -электрона двух разделенных атомов; однако, по мере того как расстояние между атомами уменьшается, возникает различие между g и u . Два из четырех $1s$ -электронов становятся σ_g -электронами, а другие два электрона становятся σ_u -электронами. Они находятся на различных орбиталях объединенного атома (см. фиг. 139) и опять эквивалентными будут только два σ -электрона. Другие электроны ведут себя соответствующим образом.

Так, когда мы имеем, например, систему с шестью электронами, то при малом междядерном расстоянии они не могут все находиться в состоянии $1s\sigma$, а распределяются по орбиталям, соответственно наименьшему возможному состоянию $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2$.

При большом междядерном расстоянии, в том случае, когда заряды ядер равны, самой низкой конфигурацией будет $\sigma_g^2(1s) \sigma_u^2(1s) \sigma_g^2(2s)$.

с) Вывод типов термов на основе электронной конфигурации

Термы неэквивалентных электронов. Мы предположим в дальнейшем, что взаимная связь орбитальных моментов отдельных электронов и взаимная связь их спинов сильнее, чем связь каждого отдельного орбитального момента с соответствующим спином (эта связь соответствует связи Рассель-Саундерса для атомов). Тогда мы сможем определить, какого типа термы следуют из данной электронной конфигурации. Это можно выполнить следующим образом. Результирующий орбитальный момент относительно междядерной оси, Λ , равен сумме отдельных орбитальных моментов λ_i , т. е.

$$\Lambda = \Sigma \lambda_i. \quad (6.14)$$

Результирующий спин равен сумме отдельных спинов, т. е.

$$S = \Sigma s_i. \quad (6.15)$$

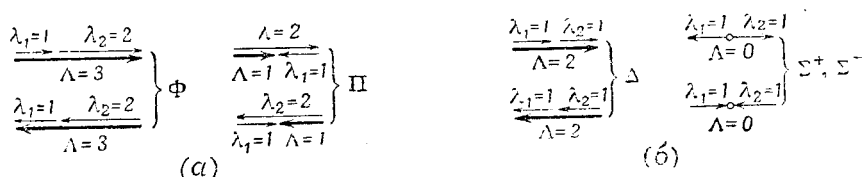
Все векторы в (6.14) лежат вдоль междядерной оси, и поэтому мы имеем простое алгебраическое сложение. При этом мы должны принять во внимание тот факт, что для каждого отдельного вектора возможны два противоположных направления. (6.15) представляет собой векторную сумму, подобно тому, как это имеет место в случае атомов (см. стр. 26 и далее). S представляет собой целое или полуцелое число в зависимости от того, является ли число электронов четным или нечетным. Для неэквивалентных электронов принцип Паули удовлетворяется автоматически, и нет необходимости учитывать его при векторном сложении.

Если мы имеем, например, один π -электрон, то $\Lambda = \lambda = 1$ и $S = \frac{1}{2}$, т. е. мы имеем состояние $^2\Pi$. Если имеется π -электрон и σ -электрон, то Λ опять равно 1, но S может теперь, согласно (6.15), принимать значения 1 и 0, и мы имеем состояния $^3\Pi$ и $^1\Pi$. Подобные же рассуждения справедливы для одного δ -электрона и для конфигурации $\sigma\delta$.

Если мы имеем π -электрон и δ -электрон, то два λ_i могут иметь или одинаковое, или противоположное направление, т. е. $\Lambda = 3$ или $\Lambda = 1$. Так как спин может быть равен единице или нулю, то мы получим состояния $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$ и $^3\Phi$. Сложение векторов λ_i для этого случая представлено в виде диаграммы на фиг. 140, а. В нулевом приближении (если

пренебречь более тонким взаимодействием электронов, см. стр. 241) четыре изображенных на диаграмме состояния имеют одинаковые энергии. С другой стороны, если принять во внимание это взаимодействие, то энергия двух состояний с $\Lambda = 3$ несколько отличается от энергии состояний с $\Lambda = 1$. Однако вырождение двух компонент состояния Π или состояния Φ соответственно сохраняется даже тогда, когда принимается во внимание взаимодействие электронов.

На фиг. 140, б показано сложение векторов λ_i для двух π -электронов. Мы видим, что $\Lambda = 2$ или $\Lambda = 0$. Каждое из этих двух значений получается двумя путями. Однако вырождение двух состояний с $\Lambda = 0$, в противоположность вырождению двух состояний с $\Lambda = 2$, не сохраняется, если учесть более тонкое взаимодействие электронов, и состояния расщепляются на Σ^+ и Σ^- (состояния Σ , как мы уже видели, всегда невы-



Фиг. 140. Нахождение Λ путем сложения векторов λ_i

(а) $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 2$. (б) $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 1$. λ_i — изображены тонкими стрелками, Λ — толстыми стрелками

рождены). Поэтому мы получаем следующие термы двух неэквивалентных π -электронов (учитывая спин):

$$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta \text{ и } ^3\Delta.$$

Эти примеры, а также некоторые другие приведены в табл. 29.

Различие энергий между соответствующими состояниями с различной мультиплетностью объясняется резонансом Гейзенберга (как и для атомов), т. е. электростатическим взаимодействием электронов. Несмотря на это, мы всегда можем условно считать, что это различие объясняется энергией связи спинов. Так обычно поступают в случае атомов (см. А. А.), и такой же прием был применен в предыдущих рассуждениях в случае молекул.

Термы эквивалентных электронов. Если электроны эквивалентны, то мы должны при сложении λ_i и s_i принять во внимание принцип Паули, т. е. электроны должны отличаться или значениями m_l , или m_s .

Для двух эквивалентных σ -электронов спины должны быть антипараллельны (так как m_l равны), и мы будем иметь только один терм, а именно состояние $^1\Sigma (\Lambda = 0, S = 0)$, тогда как для двух неэквивалентных σ -электронов мы получим $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$.

В случае двух эквивалентных π -электронов, если два вектора λ_i параллельны (см. фиг. 140), то спины должны быть антипараллельны на основании принципа Паули (если бы спины были параллельны, то два электрона имели бы одинаковые комбинации четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s). Таким образом, могло бы иметь место только состояние $^1\Delta$, а состояние $^3\Delta$ отсутствовало бы. С другой стороны, если λ_i имеют противоположное направление, то спины могут быть параллельны или антипараллельны, и мы получим и состояние $^1\Sigma$, и состояние $^3\Sigma$. Более подробное исследование показывает, что из полученных выше состояний

Таблица 29

Термы неэквивалентных электронов
(по Гунду [347])

Электронная конфигурация	Молекулярные электронные термы
σ	$^2\Sigma^+$
π	$^2\Pi_r$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi, ^3\Pi_r$
$\sigma\delta$	$^1\Delta, ^3\Delta_r$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta_r$
$\pi\delta$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi_r$
$\delta\delta$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma, ^3\Gamma_r$
$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^+, ^4\Sigma^+$
$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi, ^2\Pi, ^4\Pi_r$
$\sigma\sigma\delta$	$^2\Delta, ^2\Delta, ^4\Delta_r$
$\sigma\pi\pi$	$^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+, ^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^-, ^2\Delta(2), ^4\Delta_r$
$\sigma\pi\delta$	$^2\Pi(2), ^4\Pi, ^2\Phi(2), ^4\Phi_r$
$\pi\pi\pi$	$^2\Pi(6), ^4\Pi(3), ^2\Phi(2), ^4\Phi_r$
$\pi\pi\delta$	$^2\Sigma^+(2), ^4\Sigma^+, ^2\Sigma^-(2), ^4\Sigma^-, ^2\Delta(4), ^4\Delta(2), ^2\Gamma(2), ^4\Gamma_r$

Цифры в скобках указывают число состояния данного типа (если это число не равно единице). Индексами r обозначаются нормальные мультиплеты (см. стр. 160).

Σ^+ и Σ^- для неэквивалентных электронов, в случае эквивалентных электронов первое может существовать только как синглет, а второе — только как триплет. Мы имеем, таким образом, три состояния: $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ и $^1\Sigma^+$. На основании правила Гунда, одинаково справедливого как для атомов, так и для молекул, состояние с наибольшей мультиплетностью, $^3\Sigma^-$, лежит ниже остальных.

В случае трех эквивалентных π -электронов (π^3) три λ_i могут иметь только две взаимные ориентации (фиг. 141), которые дают $\Lambda=1$, т. е. терм Π . Так как по принципу Паули два из этих трех электронов всегда должны иметь антипараллельные направления спинов, то полный спин может иметь только одно значение, а именно $S=\frac{1}{2}$, т. е. будет иметь место только состояние $^2\Pi$.

Если имеются четыре эквивалентных π -электрона (π^4), то рассматриваемая оболочка является замкнутой (см. стр. 242); согласно принципу Паули, λ_i должны образовать антипараллельные пары, и следовательно, $\Lambda=0$. Подобным же образом s_i также должны образовать

$$\left. \begin{array}{l} \xrightarrow{\lambda_1=1} \xrightarrow{\lambda_3=1} \Sigma\lambda_i=-1 \\ \xleftarrow{\lambda_2=1} \\ \xleftarrow{\lambda_1=1} \xleftarrow{\lambda_2=1} \xleftarrow{\lambda_3=1} \Sigma\lambda_i=+1 \end{array} \right\} \Lambda=1$$

Фиг. 141. Векторная диаграмма для конфигурации π^3 . Результирующая Δ не изображена во избежание путаницы.

Так как электроны являются тождественными частицами, то ориентации λ_i , отличающиеся только обменом мест индексов i , не отличимы друг от друга.

Таблица 30
Термы эквивалентных электронов
(По Гунду [347])

Электронная конфигурация	Молекулярные электронные термы
s^2	$1\Sigma^+$
π^2	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Delta$
π^3	$2\Pi_i$
π^4	$1\Sigma^+$
δ^2	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Gamma$
δ^3	$2\Delta_i$
δ^4	$1\Sigma^+$

Индексами i обозначаются обращенные мультиплеты.

$\Lambda_e, S_e, \Lambda_n$ и S_n таким же образом, как это было описано выше для случая сложения λ_i и s_i . Находя эти результирующие, мы всегда можем не

антипараллельные пары, и поэтому S будет также равно нулю. Вследствие этого мы получим только одно состояние 1Σ .

Такие примеры приведены в табл. 30. Числа эквивалентных электронов указаны в виде показателей при каждом символе. Замкнутые оболочки всегда дают состояние 1Σ (аналогично случаю атомов, где замкнутые оболочки дают состояние $1S$).

Электронные конфигурации с эквивалентными и неэквивалентными электронами. Если в электронной конфигурации участвуют как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны, то мы находим сначала отдельно результирующий вектор для Λ и S для эквивалентных электронов (Λ_e, S_e) и соответствующие значения для неэквивалентных электронов (Λ_n, S_n) и затем складываем

Таблица 31

Термы электронных конфигураций с эквивалентными и неэквивалентными электронами
(по Гунду [347] и Мёлликену [514])

Электронная конфигурация	Молекулярные электронные термы
$\pi^2\sigma$	$2\Sigma^+, 2\Sigma^-, 2\Delta, 4\Sigma^-$
$\pi^2\pi$	$2\Pi_r, 2\Pi_i(2), 2\Phi_r, 4\Pi_r$
$\pi^2\delta$	$2\Sigma^+, 2\Sigma^-, 2\Delta_r, 2\Delta_i, 2\Gamma_r, 4\Delta_r$
$\pi^2\sigma\sigma$	$1\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Delta, 3\Sigma^+, 3\Sigma^-(2), 3\Delta, 5\Sigma^-$
$\pi^2\sigma\pi$	$1\Pi(3), 1\Phi_r, 3\Pi_r(2), 3\Pi_i(2), 3\Phi_r, 5\Pi_r$
$\pi^2\sigma\delta$	$1\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Delta(2), 1\Gamma, 3\Sigma^+, 3\Sigma^-, 3\Delta(3), 3\Gamma, 5\Delta$
$\pi^2\pi\pi$	$1\Sigma^+(3), 1\Sigma^-(3), 1\Delta(4), 1\Gamma, 3\Sigma^+(4), 3\Sigma^-(4), 3\Delta(5), 3\Gamma, 5\Sigma^+, 5\Sigma^-, 5\Delta$
$\pi^2\pi^2$	$1\Sigma^+(3), 1\Sigma^-, 1\Delta(2), 1\Gamma, 3\Sigma^+, 3\Sigma^-(2), 3\Delta(2), 5\Sigma^+,$
$\pi^3\sigma$	$1\Pi, 3\Pi_i$
$\pi^3\pi$	$1\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Delta, 3\Sigma^+, 3\Sigma^-, 3\Delta$
$\pi^3\delta$	$1\Pi, 1\Phi, 3\Pi, 3\Phi$
$\pi^3\pi^2$	$2\Pi_r, 2\Pi_r, 2\Pi, 2\Phi_r, 4\Pi_i$
$\pi^3\pi^3$	$1\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Delta, 3\Sigma^+, 3\Sigma^-, 3\Delta_i$
$\pi^3\pi^2\sigma$	$1\Pi(3), 1\Phi, 3\Pi(2), 3\Pi_r(2), 3\Phi_r, 5\Pi_i$
$\pi^3\pi^3\sigma$	$2\Sigma^+(2), 2\Sigma^-(2), 2\Delta, 2\Delta_i, 4\Sigma^+, 4\Sigma^-, 4\Delta_i$

Нормальные и обращенные мультиплеты обозначаются, соответственно индексами r и i .

принимать во внимание замкнутые оболочки, так как они дают $\Lambda = 0$ и $S = 0$. В табл. 31 приведены результаты такого сложения для наиболее важных случаев.

Одинаковые атомы. Для молекул, состоящих из одинаковых атомов (равные заряды ядер), мы получаем те же результаты, что и раньше, (табл. 29—31) с той только разницей, что мы должны еще определить, являются ли результирующие состояния четными или нечетными. Согласно вышесказанному очевидно, что термы данной электронной конфигурации должны быть или все четные, или все нечетные. Они будут четными, если число „нечетных“ электронов (σ , π , ...) четное, и будут нечетными, если число „нечетных“ электронов нечетное.

д) Многообразие термов молекулы

Общие замечания. Представление электронной структуры молекулы с помощью электронных конфигураций является, как уже упоминалось выше, только некоторым приближением, в ряде случаев далеко недостаточным. Несмотря на это мы можем, исходя из такого представления, найти на основании адиабатического закона Эренфеста все многообразие электронных состояний любой молекулы.

Чтобы получить совокупность термов для данной молекулы, т. е. для данного числа электронов, мы должны, прежде всего, разместить электроны на самых низких возможных орбитах, руководствуясь принципом Паули, и, получив, таким образом, основное (нормальное) состояние, перевести затем один или несколько внешних электронов на более высокие орбиты и определить в каждом случае получающиеся типы термов из табл. 29—31. Если мы знаем относительные энергии орбит, то мы можем получить таким путем не только совокупность термов, но также, хотя и очень приближенно, их относительное расположение.

Этот способ в точности соответствует способу определения совокупности термов для атомов (принцип построения Бора) с той только разницей, что для молекул порядок расположения орбиталей зависит от междядерного расстояния и от заряда ядер. При изменении этих величин происходят значительные изменения в порядке орбитали, как это показано на фиг. 138 и 139. Чем больше междядерное расстояние и чем больше ядерный заряд, тем дальше вправо лежит на этих фигурах вертикальная линия, которая указывает порядок орбитали. Кроме того, в случае разных атомов (фиг. 138) относительные положения орбиталей при больших междядерных расстояниях сильно зависят от того, насколько атомы отличаются между собой. Порядок орбиталей для некоторых молекул указан на фиг. 138 и 139 пунктирными вертикальными линиями ¹⁾. Положение этой вертикальной линии для данной молекулы нельзя с уверенностью предсказать теоретически, оно определяется, вообще говоря, экспериментальным путем. Эти линии, естественно, проведены так, что для атомов второго периода периодической системы от Li до F, K -электроны в молекуле практически имеют такую же энергию, как в разделенных атомах, и соответственно то же имеет место для L -электронов для атомов следующего периода ²⁾.

¹⁾ Эти линии дают, конечно, очень грубое приближение. Очень может быть, что более высокие орбитали в данной молекуле соответствуют другой вертикальной линии, чем более низкие орбитали.

²⁾ Строго говоря, благодаря расщеплению $\sigma_g 1s - \sigma_u 1s$ мы имеем в двухатомной молекуле два рентгеновских уровня K вместо одного для атома. Однако расщепление так мало по сравнению с полной энергией рентгеновского уровня, что до сих пор его не удалось с достоверностью наблюдать.

H₂ и молекулы гидридов. В качестве примера рассмотрим сначала молекулу H₂ и молекулы двухатомных гидридов. Их междядерные расстояния очень малы (для H₂ 0,74 Å), и поэтому можно считать, что они являются хорошим приближением объединенного атома. Действительно, если сделать такое допущение, то получается превосходное согласие между наблюдаемыми электронными состояниями и электронными состояниями, предсказанными теоретически на основании принципа построения¹⁾. Таким образом, для определения взаимного расположения электронных уровней мы должны пользоваться левыми сторонами фиг. 138 и 139.

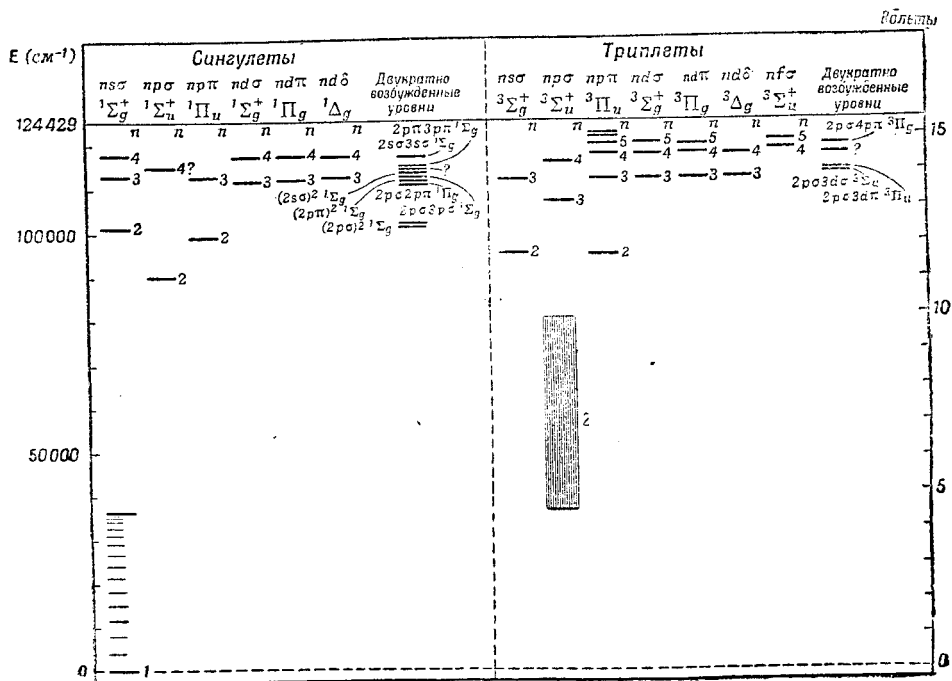
Нормальным состоянием H₂ является такое состояние, в котором оба электрона находятся на самой низкой орбитали $1s\sigma (= \sigma_g 1s)$. Таким состоянием будет состояние $^1\Sigma_g^+$ (см. табл. 30). Большая часть возбужденных состояний связана с одним из электронов, переходящим с самой низкой орбитали на одну из верхних ($2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi \dots$). В каждом случае возникают синглетное и триплетное состояния, для которых значение Δ , согласно табл. 29, равно λ возбужденного электрона (оптического электрона). Анализ наблюдаемого спектра H₂, оказавшийся вначале очень трудным ввиду отсутствия ясно выраженных полос, за последнее десятилетие значительно продвинулся вперед благодаря работам Ричардсона, Дикке и Вейцеля и их сотрудников и привел к открытию большого числа электронных состояний (см. Ричардсон [47]). Фиг. 142 представляет собой диаграмму уровней энергии наблюдаемых электронных состояний молекулы H₂. Было найдено, что большую часть наблюдаемых состояний можно без труда связать с возбуждением одного электрона и его переходом на различные орбиты. Сравнение фиг. 142 и фиг. 136 показывает, насколько хорошо теория согласуется с экспериментом. Кроме этих нормальных термов, было найдено некоторое число состояний, соответствующих возбуждению обоих электронов. Они приведены на фиг. 142 вместе с соответствующими электронными конфигурациями. Одно или два из наблюдаемых состояний остались пока необъясненными вследствие недостаточности экспериментальных данных. Для некоторых термов были найдены более длинные серии Ридберга, из которых можно было точно определить ионизационный потенциал.

В табл. 32 приведены самые низкие и первые возбужденные электронные конфигурации, которые должны иметь место (см. фиг. 138) для большинства известных до сих пор двухатомных гидридов. В этой же таблице приведены соответствующие электронные состояния. LiH имеет, например, четыре электрона, для которых, согласно принципу Паули, энергетически самой низшей конфигурацией является $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2$. Эта конфигурация отвечает состоянию $^1\Sigma^+$, которое действительно наблюдается как нормальное состояние LiH. Два $1s\sigma$ -электрона образуют K -оболочку атома Li, на которую образование молекулы оказывает лишь незначительное влияние. Поэтому в табл. 32 мы пользуемся для этой оболочки просто символом K . Возбужденные состояния LiH получаются тогда, когда электрон переходит с уровня $2s\sigma$ на более высокие уровни. Самым низким возбужденным состоянием является $K2s\sigma 2p\sigma$, которое отвечает состояниям $^1\Sigma^+$ и $^3\Sigma^+$. Из этих состояний до сих пор наблюдается только первое. В случае других щелочных водородных соединений и ионов щелочных земель мы будем иметь такие же электронные состояния с той только разницей, что главное квантовое число соответ-

¹⁾ Кроме того, величина Δ -расщепления и мультиплетного расщепления очень хорошо согласуется с этим допущением (см. Мэлликен и Кристи [523]).

ственно возрастает (см. табл. 32). Подробное рассмотрение низших состояний щелочных водородных соединений выполнено Мэлликеном [520].

В случае CH (семь электронов) самой низкой электронной конфигурацией является $K(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)$, которая в согласии с экспериментом отвечает нормальному состоянию $^2\Pi$.¹⁾ Низшее возбужденное состояние получается при переходе электрона из оболочки $2p\sigma$ в оболочку $2p\pi$. Согласно табл. 31, мы получаем состояния, приведенные в табл. 32. Все



Фиг. 142. Диаграмма наблюдаемых электронных состояний молекулы H_2 [47], [586], [587]. Для нормального состояния указаны также колебательные уровни, наблюдаемые вплоть до границы схождения (более короткие горизонтальные линии). Над каждым вертикальным рядом состояний (за исключением двукратно возбужденных состояний) указана орбита возбужденного электрона и тип терма. Числа, стоящие около термов, дают значения n . Состояние $2p\sigma^2\Sigma_u$ представляет собою неустойчивое состояние, получающееся из двух нормальных атомов. Соответствующий континуум указан штриховкой. Он должен, конечно, простирается до бесконечности.

эти состояния, за исключением состояния $^4\Sigma^-$, наблюдаются на опыте. Такие же электронные состояния имеет SiH с той разницей, что главное квантовое число имеет более высокое значение. Однако в случае SiH , кроме нормального состояния $^2\Pi$, известно только возбужденное состояние $^2\Delta$.

В табл. 32 приведены также данные и для других гидридов. Состояния, которые не были наблюдаемы на опыте, даны в скобках. Только в немногих случаях наблюдались также более высокие возбужденные состояния, хотя с теоретической точки зрения естественно ожидать, как и в случае H_2 , наличия большого числа серий термов, с более высокими значениями n .

¹⁾ Это нельзя считать окончательно установленным. Не исключена возможность того, что нормальным состоянием молекулы CH является состояние $^4\Sigma^-$. (Прим. ред).

Электронные конфигурации и типы термов низших состояний двухатомных гидридов

Молекула	Низшая электронная конфигурация	Первая возбужденная электронная конфигурация
LiH, BeH ⁺ NaH, MgH ⁺ KH CuH, ZnH ⁺ AgH, CdH ⁺ AuH, HgH ⁺	$K(2s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KL(3s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KLM_{sp}(4s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KLM(4s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KLMN_{spd}(5s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KLMNO_{spd}(6s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$	$2s\sigma 2p\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$ $3s\sigma 3p\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$ $4s\sigma 3d\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$ $4s\sigma 4p\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$ $5s\sigma 5p\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$ $6s\sigma 6p\sigma \ ^1\Sigma^+ [^3\Sigma^+]$
BeH, BH ⁺ MgH, AlH ⁺ CaH ZnH SrH CdH BaH HgH	$K(2s\sigma)^2 2p\sigma \ ^3\Sigma^+$ $KL(3s\sigma)^2 3p\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLM_{sp}(4s\sigma)^2 3d\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLM(4s\sigma)^2 4p\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLMN_{sp}(5s\sigma)^2 4d\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLMN_{spd}(5s\sigma)^2 5p\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLMN_{spd}O_{sp}(6s\sigma)^2 5d\sigma \ ^2\Sigma^+$ $KLMNO_{spd}(6s\sigma)^2 6p\sigma \ ^2\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2 2p\pi \ ^2\Pi_r$ $(3s\sigma)^2 3p\pi \ ^2\Pi_r$ $(4s\sigma)^2 3d\pi \ ^2\Pi_r$ $(4s\sigma)^2 4p\pi \ ^2\Pi_r$ $(5s\sigma)^2 4d\pi \ ^2\Pi_r$ $(5s\sigma)^2 5p\pi \ ^2\Pi_r$ $(6s\sigma)^2 5d\pi \ ^2\Pi_r$ $(6s\sigma)^2 6p\pi \ ^2\Pi_r$
BH AlH InH	$K(2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KL(3s\sigma)(3p\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$ $KLM_{spd}(5s\sigma)^2 (5p\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2 2p\sigma 2p\pi \ ^1\Pi, \ ^3\Pi$ $(3s\sigma)^2 3p\sigma 3p\pi \ ^1\Pi, \ ^3\Pi$ $(5s\sigma)^2 5p\sigma 5p\pi \ ^1\Pi, [^3\Pi]$
CH SiH SnH	$K(2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 2p\pi \ ^2\Pi_r$ $KL(3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 3p\pi \ ^2\Pi_r$ $KLMN_{spd}(5s\sigma)^2 (5p\sigma)^2 5p\pi \ ^2\Pi_r$	$(2s\sigma)^2 2p\sigma (2p\pi)^2 [^4\Sigma^-], \ ^2\Delta, \ ^2\Sigma^+, \ ^2\Sigma^-$ $(3s\sigma)^2 3p\sigma (3p\pi)^2 [^4\Sigma^-], \ ^2\Delta, [^2\Sigma^+], [^2\Sigma^-]$ $(5s\sigma)^2 5p\sigma (5p\pi)^2 [^4\Sigma^-], \ ^2\Delta, [^2\Sigma^+], [^2\Sigma^-]$
NH PH BiH	$K(2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^2 \ ^3\Sigma^-, \ ^1\Delta, \ ^1\Sigma^+$ $KL(3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (3p\pi)^2 \ ^3\Sigma^-, [^1\Delta], [^1\Sigma^+]$ $KLMNO_{spd}(6s\sigma)^2 (6p\sigma)^2 (6p\pi)^2 [^3\Sigma^-], [^1\Delta], \ ^1\Sigma$	$(2s\sigma)^2 2p\sigma (2p\pi)^3 \ ^3\Pi, \ ^1\Pi$ $(3s\sigma)^2 3p\sigma (3p\pi)^3 \ ^3\Pi, [^1\Pi]$?
OH HS, HCl ⁺ HBr ⁺	$K(2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^3 \ ^2\Pi_i$ $KL(3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (3p\pi)^3 \ ^2\Pi_i$ $KLM(4s\sigma)^2 (4p\sigma)^2 (4p\pi)^3 \ ^2\Pi_i$	$(2s\sigma)^2 2p\sigma (2p\pi)^4 \ ^2\Sigma^+$ $(3s\sigma)^2 3p\sigma (3p\pi)^4 \ ^2\Sigma^+$ $(4s\sigma)^2 4p\sigma (4p\pi)^4 \ ^2\Sigma^+$

Продолжение

Молекула	Низшая электронная конфигурация	Первая возбужденная электронная конфигурация
HF	$K(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4\ ^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^33s\sigma\ [^3\Pi], [^1\Pi]$
HCl	$KL(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^4\ ^1\Sigma^+$	$(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^34s\sigma\ [^3\Pi], [^1\Pi]$
HBr	$KLM(4s\sigma)^2(4p\sigma)^2(4p\pi)^4\ ^1\Sigma^+$	$(4s\sigma)^2(4p\sigma)^2(4p\pi)^35s\sigma\ [^3\Pi], [^1\Pi]$
HJ	$KLMN_{spd}(5s\sigma)^2(5p\sigma)^2(5p\pi)^4\ ^1\Sigma^+$	$(5s\sigma)^2(5p\sigma)^2(5p\pi)^36s\sigma\ [^3\Pi], [^1\Pi]$

Для возбужденных электронных конфигураций замкнутые атомные оболочки не указаны. Состояния, заключенные в скобках, на опыте не наблюдались. Символ M_{sp} означает, что в оболочку M входят только подгруппы $3s$ и $3p$; другие символы расшифровываются аналогичным образом.

Молекулы с одинаково заряженными ядрами. В табл. 33 приведены полученные из фиг. 139 электронные конфигурации для основных состояний некоторых молекул, ядра которых имеют одинаковый заряд. В этой таблице мы пользуемся обозначениями, отвечающими случаю разделенных атомов. Атомные оболочки, не изменяющиеся при образовании молекулы, обозначены символами $K, L, \dots$ (Леннард-Джонс [441]).

В случае He_2 в низшем состоянии четыре электрона переходят на орбиты $\sigma_g 1s$ и $\sigma_u 1s$. Как мы увидим ниже, это состояние оказывается неустойчивым. Однако многие возбужденные состояния, в которых электрон переходит с орбиты $\sigma_u 1s$ на более высокие орбиты, устойчивы. Наблюдаемые электронные состояния He_2 находятся в хорошем согласии с теорией, как это показывают, например, обширные исследования Вейцеля и Дикке. Наблюдаемая серия Ридберга соответствует переходу одного электрона (оптического электрона) в подобные возбужденные состояния с различным n . Диаграмма уровней энергии в этом случае похожа на диаграмму уровней энергии H_2 (фиг. 142).

В табл. 33 даны две различные электронные конфигурации для основного состояния молекулы C_2 (двенадцать электронов). Первая конфигурация (отвечающая состоянию $^1\Sigma_g^+$) соответствует тому случаю, когда электроны находятся на самых низких возможных уровнях. Вторая конфигурация (отвечающая состоянию $^3\Pi_u$) должна соответствовать возбужденному состоянию. В действительности, однако, было найдено, что спектр поглощения молекулы C_2 состоит из полос Свана (Клеменс [405]), нижним состоянием которых является состояние $^3\Pi$. Таким образом, $^3\Pi$ представляет собой нормальное состояние C_2 . Объяснение этого кажущегося противоречия надо искать в том факте, что при междудерных расстояниях, соответствующих данному случаю, энергии орбит $\pi_u 2p$ и $\sigma_g 2p$ мало отличаются между собой (см. также фиг. 139). Если принять во внимание взаимодействие электронов, то легко может случиться, что состояние $^3\Pi_u$, получающееся из $\pi_u^3\sigma_g$, лежит ниже, чем состояние $\pi_u^4\ ^1\Sigma_g^+$.

В молекуле N_2 (14 электронов) орбитали $\pi_u 2p$ и $\sigma_g 2p$ заполнены (см. табл. 33), и поэтому нормальным состоянием является состояние $^1\Sigma_g^+$, согласно наблюдениям. Возбужденные состояния N_2 получаются тогда, когда мы переводим электрон из одной из заполненных в нормальном

1) Подобная ситуация имеет место и в случае некоторых атомов, однако только при большом числе электронов.

Электронные конфигурации и типы термов нормальных состояний молекул, состоящих из атомов с одинаковыми (или почти одинаковыми) зарядами ядер

Z	Молекула	Низшая электронная конфигурация	Состояние	P_b	P_a	Разп.	D_0 (вольты)
1	H_2^+	$\sigma_g 1s (= 1s\sigma)$	$^2\Sigma_g^+$	$1/2$	0	$1/2$	2,649
2	H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	0	1	4,478
3	He_2^+	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)$	$2\Sigma_u^+$	1	$1/2$	$1/2$	(3,0)
4	He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	1	0	0
6	Li_2	$KK(\sigma_g 2s)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	0	1	1,14
8	$[Be_2]$	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$	$[1\Sigma_g^+]$	1	1	0	
10	$[B_2]$	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^2$	$[3\Sigma_g^-]$	2	1	1	
12	$C_2 (BeO)$	$\left\{ \begin{array}{l} KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4 \\ KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^3 \sigma_g 2p \end{array} \right.$	$1\Sigma_g^+$	3	1	2	
			$3\Pi_u$	3	1	2	(3,6)

13	N_2^+ (CO ⁺ , CN, BO, BeF)	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4 \sigma_g 2p$	$2\Sigma_g^+$	$3^1/2$	1	$2^1/2$	6,351
14	N_2 (CO)	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	$1\Sigma_g^+$	4	1	3	7,384
15	O_2^+ (NO)	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2 \pi_g 2p$	$2\Pi_g$	4	$1^1/2$	$2^1/2$	6,48
16	O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^2$	$3\Sigma_g^-$	4	2	2	5,082
18	F_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^4$	$1\Sigma_g^+$	4	3	1	(2,8)
20	Ne_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^4(\sigma_u 2p)^2$	$1\Sigma_g^+$	4	4	0	0
22	Na_2	$KKLL(\sigma_g 3s)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	0	1	0,763
30	P_2 (SiS)	$KKLL(\sigma_g 3s)^2(\sigma_u 3s)^2(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^4$	$1\Sigma_g^+$	4	1	3	5,033
32	S_2	$KKLL(\sigma_g 3s)^2(\sigma_u 3s)^2(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^4(\pi_g 3p)^2$	$3\Sigma_g^-$	4	2	2	(3,6)
34	Cl_2	$KKLL(\sigma_g 3s)^2(\sigma_u 3s)^2(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^4(\pi_g 3p)^4$	$1\Sigma_g^+$	4	3	1	2,481

Z — число электронов, P_b — число пар связывающих электронов, P_a — число пар разрывающих электронов, D_0 — энергия диссоциации. Молекулы и состояния, стоящие в квадратных скобках, экспериментально не наблюдались. Значения D_0 не относятся к молекулам в скобках.

состоянии оболочек в различные более высокие оболочки. Однако мы не имеем еще вполне ясного представления об электронных конфигурациях всех наблюдаемых возбужденных состояний N_2 .

Если электрон совсем удалить из молекулы N_2 , то мы получим три состояния ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^2\Pi_u$ и ${}^2\Sigma_u^+$ молекулы N_2^+ в зависимости от того, удален ли электрон из оболочки $\sigma_g 2p$, $\pi_u 2p$ или $\sigma_u 2s$. Эти три состояния действительно наблюдаются как три нижних электронных состояния N_2 ¹⁾, причем состояние ${}^2\Sigma_g^+$ является нормальным состоянием, как и следует этого ожидать.

В случае молекулы O_2 два добавочных электрона переходят на оболочку $\pi_g 2p$, которая, однако, при этом остается незаполненной. Согласно табл. 30, мы получаем три состояния ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$ для конфигурации $(\pi_g 2p)^2$. Эти три состояния были действительно найдены, как наименьшие состояния молекулы O_2 , причем состояние ${}^3\Sigma_g^-$ является ее нормальным состоянием (см. стр. 245 и далее).

Электронные конфигурации других молекул, приведенные в табл. 33, едва ли нуждаются в дальнейшем рассмотрении.

Другие молекулы. Если ядра имеют неравные заряды, то различие между g и u исчезает. Порядок орбит также до некоторой степени меняется (фиг. 138 вместо фиг. 139). Однако эти изменения малы, если заряды ядер различаются только на несколько единиц. При этом электронные конфигурации нормального и возбужденных состояний обычно такие же, как в случае соответствующих молекул, имеющих одинаковые ядра и такое же число электронов. В табл. 33 некоторые молекулы с разными ядрами указаны в скобках после соответствующих молекул с одинаковыми ядрами. Электронные конфигурации молекул с разными ядрами можно получить, просто опуская значки g и u в соответствующих конфигурациях, указанных в таблице.

Особенно характерным является случай молекул с 13 электронами: CO^+ , CN , VO и BeF . Для этих молекул не только нормальные состояния ${}^2\Sigma$, но также и два первых возбужденных состояния ${}^2\Pi$ и ${}^2\Sigma$, такие же, как в случае N_2^+ . Большое сходство (не только спектроскопическое) существует также между молекулами N_2 и CO , которые имеют 14 электронов, и между O_2^+ и NO , которые имеют по 15 электронов. Между молекулами C_2 и BeO с 12 электронами существует некоторое различие. Как упоминалось выше, в случае C_2 две внешние оболочки имеют почти одинаковую энергию, и поэтому мы имеем две электронные конфигурации, которые могут теоретически дать нормальное состояние. Вторая конфигурация в табл. 33 представляет собой такую конфигурацию, которая действительно дает нормальное состояние ${}^3\Pi$ молекулы C_2 . В случае BeO две оболочки уже не обладают одинаковой энергией, и поэтому нормальное состояние дает первая конфигурация в согласии с тем экспериментальным фактом, что нормальным состоянием молекулы BeO является состояние ${}^1\Sigma^+$.

Молекулы с одинаковым числом электронов называются, по Лэнгмюру, изостерическими. Сходство эмпирических диаграмм уровней

1) Состояние ${}^2\Pi_u$ непосредственно не наблюдалось, но в его существовании можно убедиться по тем возмущениям, которые оно производит в состоянии ${}^2\Sigma_u^+$. Удаление электрона $\sigma_g 2s$ из N_2 , естественно, дает состояние N_2^+ , однако, как показывает фиг. 139 это состояние лежит очень высоко и до сих пор не наблюдалось.

энергии этих молекул и сходство их физических и химических свойств можно, как мы уже видели, легко понять с теоретической точки зрения на основе рассмотрения электронных конфигураций. В случае молекулы (если различие между ядрами не слишком велико), как и в случае атомов (например, Li, Be⁺, B⁺⁺ и т. д.), электронные конфигурации и диаграмма уровней энергии существенным образом определяются числом электронов. Если, с другой стороны, мы строим молекулу из отдельных атомов, то сходство изостерических молекул трудно понять. Например, молекулы N₂ и CO получаются соответственно из атомных состояний $4S + 4S$ и $3P + 3P$. Из $4S + 4S$ возникают четыре молекулярных состояния, а из $3P + 3P$ — восемнадцать молекулярных состояний (см. табл. 26 и 27). При таком рассмотрении совсем не очевидно, что N₂ и CO должны иметь сходные диаграммы уровней энергии.

Если два атома, образующие молекулу, принадлежат к различным периодам периодической системы и имеют, таким образом, заряды ядер, сильно отличающиеся между собой, то мы можем поступить следующим образом: мы не будем принимать во внимание те замкнутые оболочки отдельных атомов, на которые, согласно нашим предположениям, практически не будет влиять процесс образования молекулы, и будем рассматривать только те электроны, которые находятся вне этих замкнутых оболочек (см. Леннард-Джонс [441]). Следует ожидать, что эти электроны сами расположатся в оболочках, сходных с оболочками соответствующих молекул, состоящих из атомов второго периода периодической системы. Однако эти оболочки уже нельзя обозначать так же, как раньше. Следуя Мэлликену [514], мы введем обозначения $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$, $\omega\pi$, $\chi\pi$ и $\nu\pi$ для орбиталей, соответствующих орбиталям $\sigma_g 2s$, $\sigma_u 2s$, $\pi_u 2p$, $\sigma_g 2p$ и $\pi_g 2p$. Молекула SiO имеет, например, такое же число внешних электронов, как молекулы CO или N₂. Мы должны поэтому ожидать, что нормальному состоянию будет отвечать следующая электронная конфигурация (и тип термов):

$$(KKL) (\sigma\sigma)^2 (\sigma\pi)^2 (\omega\pi)^4 (\chi\pi)^2 {}^1\Sigma^+,$$

а первому возбужденному состоянию будет отвечать конфигурация:

$$(KKL) (\sigma\sigma)^2 (\sigma\pi)^2 (\omega\pi)^4 (\chi\pi) (\nu\pi) {}^1\Pi, {}^3\Pi.$$

Действительно, состояние ${}^1\Sigma^+$ наблюдается как нормальное состояние, а состояние ${}^1\Pi$ — как первое возбужденное состояние. То же самое имеет место для молекул CS и PN, которые изостеричны с молекулой SiO¹.

В случае молекул SiN и CP мы имеем одним внешним электроном меньше и получаем, в соответствии с N₂⁺, CN и т. д., три низко лежащих состояния ${}^2\Sigma$, ${}^2\Pi$ и ${}^2\Sigma'$, смотря по тому, с какой орбиты приведенной выше конфигурации — $\chi\pi$, $\omega\pi$ или $\sigma\pi$ — удален электрон. В случае CP наблюдались все три состояния, в случае SiN наблюдались два состояния ${}^2\Sigma$, причем разность энергий была почти такая же, как в случае CN. Галогенные соединения и оксиды щелочно-земельных элементов также имеют одинаковое число внешних электронов. Таким образом, для них следует ожидать те же низко лежащие состояния. Некоторые из этих состояний наблюдались на опыте.

Другие группы молекул с таким же числом электронов можно проанализировать аналогичным образом. Однако в случае более тяжелых молекул теоретические предсказания имеют менее определенный характер, особенно для возбужденных состояний, так здесь большое число орбиталей в отдельных атомах, а тем более, в молекуле, имеют приблизительно равную энергию. Например, в случае молекулы P₂ уже первое возбужденное синглетное состояние отличается от соответствующего состояния молекулы N₂ (см. [311]). Это различие качественно можно понять, но его нельзя предсказать с уверенностью, так как мы можем только интерполировать порядок орбиталей для случая промежуточных междуядерных расстояний.

Чтобы лучше понять с теоретической точки зрения электронную структуру двухатомных молекул и в особенности их возбужденных состояний, необходимо иметь гораздо более обширный экспериментальный материал. В настоящее время в большинстве случаев для каждой данной молекулы известны лишь немногие электронные состояния. Необходимы новые подробные исследования, прежде чем наши знания об электронной структуре молекул достигнут того уровня, на котором находятся наши знания об электронной структуре атомов.

¹) Есть основание предполагать, что возбуждение молекулы CS (а также CSe), считающееся состоянием ${}^1\Pi$, в действительности является состоянием ${}^3\Pi$ [824]. (Прим. ред.)

4. УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ; ВАЛЕНТНОСТЬ

С помощью трех вышеупомянутых методов (разделы 1, 2 и 3) можно получить очень большое число молекулярных электронных состояний. Однако мы до сих пор не рассматривали вопроса о том, какие из этих многочисленных молекулярных состояний являются устойчивыми, а какие — неустойчивыми, т. е. как в отдельных случаях изменяется потенциальная энергия при изменении меядерного расстояния: имеется ли при этом минимум или нет. Вопрос об устойчивости, конечно, представляет собой особенный интерес для спектроскопии и химии. На него, однако, гораздо труднее ответить, исходя из теоретических соображений, чем на вопрос, какие состояния вообще являются возможными.

С вопросом об устойчивости отдельных молекулярных состояний тесно связан вопрос об устойчивости самой молекулы. Мы говорим, что молекула физически устойчива, если устойчиво ее нормальное состояние, т. е. если отвечающая этому состоянию потенциальная кривая имеет минимум, соответствующий энергии, которая меньше энергии разделенных атомов в их нормальных состояниях. Эту физическую устойчивость нужно отличать от химической устойчивости данной молекулы, которой молекула обладает только в том случае, если она устойчива в течение значительного промежутка времени, даже после столкновений с такими же молекулами при низких температурах. Такие молекулы, как CN , CH , OH , P_2 и др., устойчивы физически, но не химически, так как хотя они и возникают при химических реакциях и в электрическом разряде, они не образуют устойчивого при обычных температурах газа.

Тот факт, что для многих молекул наблюдается лишь небольшое число электронных состояний, с первого взгляда, как будто противоречит большому многообразию термов, требуемому теорией. Отчасти это объясняется недостаточностью экспериментального материала, полученного до настоящего времени, но главная причина состоит в том, что многие теоретически предсказанные состояния являются неустойчивыми и благодаря этому не поддаются наблюдению. Надо, однако, заметить, что неустойчивые состояния (без минимума потенциальной энергии) не менее реальные, чем устойчивые состояния и при благоприятных условиях мы можем узнать о их существовании по сплошным или диффузным спектрам (см. гл. VII). Вопрос об устойчивости и неустойчивости молекулярных состояний, очевидно, тесно связан с вопросом о природе химической валентности. Поэтому мы здесь рассмотрим одновременно и этот вопрос, в той мере, в какой он относится к двухатомным молекулам.

Тесно связаны с последующим изложением также и такие вопросы: Какое из теоретически предсказанных электронных состояний соответствует данному наблюдаемому молекулярному состоянию? На какие атомные состояния диссоциирует данное молекулярное состояние (см. гл. VII)? Последний вопрос имеет большое значение для практических применений. При рассмотрении устойчивости молекул обычно различают три типа связи: гомеополярную, или атомную связь, гетерополярную, или ионную связь, и полярную связь, или связь Ван-дер-Ваальса¹⁾. Имеют место также и переходные случаи, которые могут быть хорошо описаны при помощи того или другого типа связи.

¹⁾ В химической литературе атомная связь часто называется ковалентной, а ионная — электровалентной связью. Однако одна и та же терминология применяется не всеми авторами. В частности, иногда под гомеополярными молекулами понимаются только такие двухатомные молекулы, которые состоят из одинаковых атомов, а все прочие двухатомные молекулы называются гетерополярными. Многие авторы употребляют выражение „гомеополярная молекула“ и „гомеополярная связь“ как синонимы выражений „атомная молекула“ и „атомная связь“.

а) Гомеополлярная связь (атомная связь)

Природу ионной связи легко понять на основе классических представлений (см. подраздел б). Однако тот факт, что нейтральные атомы могут сильно притягиваться один к другому и образуют очень устойчивые (гомеополлярные) молекулы (такие, например, как H_2 , N_2 и CO), был впервые объяснен только на основе квантовой механики.

Кроме самых простых случаев (H_2^+ и H_2), при теоретическом рассмотрении устойчивости молекулярных состояний приходится иметь дело с решением задачи системы, состоящей из большого числа частиц (электронов или ядер). Строгого решения этой задачи получить нельзя, ее можно решить лишь приближенно. В зависимости от того, каким типом приближения мы пользуемся, мы приходим к различным теориям валентности. Часто приближения носят очень сомнительный характер и результаты, к которым мы приходим в таких случаях, можно считать только смелой экстраполяцией. Если, однако, различные теории валентности дают одни и те же предсказания относительно данного случая, то мы можем предположить, что строгое решение привело бы к тем же результатам (см. Ван-Флек и Шерман [683]).

При теоретическом рассмотрении гомеополлярной связи особенно важную роль сыграли два метода — метод Гайтлера и Лондона (дополненный Слэтером и Паулингом), который исходит из энергетических состояний разделенных атомов, и метод Гунда и Мэлликена (развитый далее Герцбергом и Леннард-Джонсом), который исходит из орбитальных состояний отдельных электронов в молекуле.

Молекула H_2 по Гайтлеру и Лондону. Гайтлер и Лондон [295] получили решение волнового уравнения для молекулы H_2 , исходя из состояния, соответствующего разделенным атомам, как из нулевого приближения, и затем вводя взаимодействие двух атомов как возмущение. Таким путем они определили теоретические потенциальные кривые для двух состояний, $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$. Эти состояния получаются согласно правилам корреляции Вигнера-Витмера (см. табл. 27), если исходить из двух нормальных атомов H в состоянии 2S . Теоретические кривые представлены графически на фиг. 143. Состояние $^1\Sigma_g^+$ имеет потенциальную кривую с глубоким минимумом и является, таким образом, устойчивым состоянием. Состояние же $^3\Sigma_u^+$ неустойчиво. Мы можем также сказать, что два атома водорода притягиваются между собой, если их спины антипараллельны ($^1\Sigma$) и отталкиваются один от другого, если их спины параллельны ($^3\Sigma$). Действительно, из наблюдаемых спектров мы видим, что нормальным состоянием молекулы является состояние $^1\Sigma^+$. Эмпирические значения теплоты

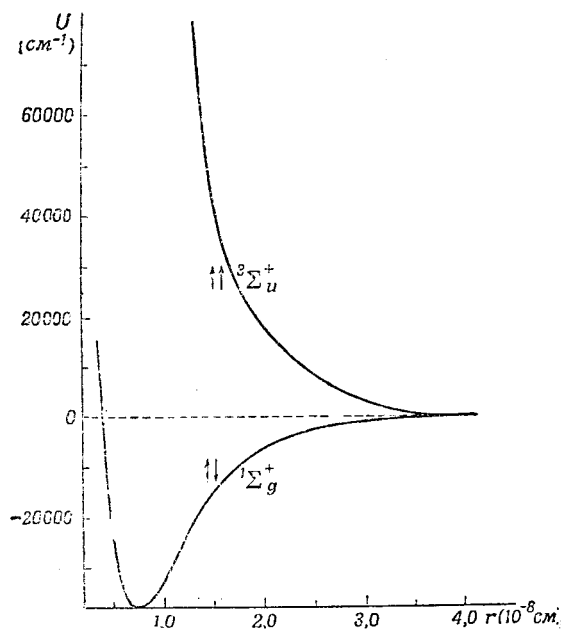
кула" и „атомная связь“, а выражения „гетерополярная молекула“ и „гетерополярная связь“, в качестве синонимов выражений „ионная молекула“ и „ионная связь“. Такая терминология оказывается удобной, и мы будем в дальнейшем ею пользоваться. Кроме того, иногда употребляются названия „полярные“ и „неполярные“ молекулы, т. е. молекулы с дипольным моментом и без дипольного момента. Последние представляют собой молекулы с одинаковыми ядрами.

¹⁾ Если не делать допущения о статистике ядер, то на основании спектра нельзя решить, какого рода состояние $^1\Sigma$ представляет собой нормальное состояние H_2 . Если же сделать допущение, подтверждаемое опытами, что протоны подчиняются статистике Ферми, то из спектра следует, что нормальным состоянием водорода является или состояние $^1\Sigma_g^+$, или состояние $^1\Sigma_u^+$. Первое из этих состояний находится в согласии как с теорией Гайтлера-Лондона, так и с электронной конфигурацией (см. стр. 248, а также стр. 184). Наоборот, если, исходя из теоретических соображений, считать, что нормальным состоянием является состояние $^1\Sigma_g^+$, то отсюда непосредственно следует, что протоны подчиняются статистике Ферми (см. стр. 184).

диссоциации равновесного расстояния, колебательной частоты и константы ангармоничности очень хорошо согласуются, даже в количественном отношении, с теоретическими значениями особенно после того, как были проведены волномеханические вычисления до более высоких степеней приближения [361], [585], [96]. Так, например, наилучшее экспериментальное значение (см. гл. VII) для теплоты диссоциации H_2 в нормальном состоянии равно $D_0(H_2) = 36,116 \pm 6 \text{ см}^{-1}$, а наилучшее теоретическое значение равно $36,104 \pm 105 \text{ см}^{-1}$. Неустойчивое состояние ${}^3\Sigma_u^+$

также наблюдалось. Оно представляет собой нижнее состояние сплошного спектра водорода (см. гл. VII).

Согласно Гайтлеру и Лондону, одной из основных причин сильного притяжения в молекуле H_2 является „обменное вырождение“. Это последнее заключается в том, что при очень большом междудерном расстоянии, в результате обмена местами двух электронов обоих атомов, получается состояние, которое нельзя отличить от первоначального состояния. Поэтому правильная собственная функция должна представлять собой линейную комбинацию двух функций, учитывающих оба возможных положения электронов. Таких комбинаций можно составить две, причем им будут отвечать разные энергии, т. е. это приводит к расщеплению, показанному на



Фиг. 143. Потенциальные кривые двух нижших состояний молекулы H_2 .

При построении потенциальной кривой состояния отталкивания были использованы теоретические данные Кулджа, Джемса и Презента [162].

фиг. 143. По этой причине гомеополлярные силы между двумя нейтральными атомами и называются „обменными силами“. Обменные силы представляют собой силы притяжения при антипараллельной ориентации спинов электронов и силы отталкивания — при параллельной ориентации. Однако сильное притяжение (или отталкивание) не имеет ничего общего с взаимодействием спинов; разность энергий между синглетами и триплетами нельзя объяснить этим взаимодействием (см. стр. 244). Влияние спина проявляется только в принципе Паули¹⁾.

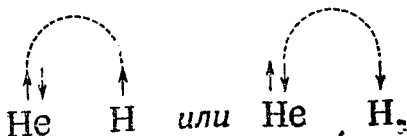
¹⁾ Гельман [49] дает несколько иное объяснение гомеополлярного притяжения: вследствие соотношения неопределенности Гейзенберга электрон в атоме Н имеет некоторый разброс в значении своего импульса и, следовательно, некоторую нулевую энергию, отвечающую энергии нормального состояния атома Н. Если два атома Н соединить вместе, то объем, в котором может находиться каждый электрон (если электроны удовлетворяют принципу Паули, т. е. имеют антипараллельные спины), почти удваивается. Вследствие этого наименьшая определенность значения импульса, т. е. энергия нулевого состояния, уменьшается; другими словами, два атома притягивают один другой. Подобные рассуждения можно применить и к другим атомам.

Вычисление показывает, что притяжение или отталкивание, вызываемое „обменными силами“, очень быстро уменьшается с увеличением междядерного расстояния (в самом деле, оказывается, что оно уменьшается экспоненциально). Таким образом, при увеличении r кривая потенциальной энергии (фиг. 143) очень быстро приближается к асимптоте. Это обстоятельство является характерным для гомеополарной связи.

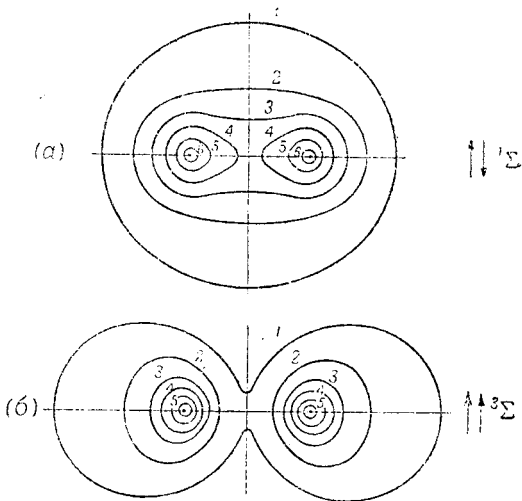
Распределение плотности вероятности электронов в молекуле H_2 , вычисленное для состояний $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$ для одного и того же междядерного расстояния, изображено графически (по Лондону) на фиг. 144. Мы видим, что в случае притяжения происходит взаимное проникновение электронных облаков двух атомов, тогда как в случае отталкивания эти облака расположены почти совсем отдельно одно от другого.

Возбужденные состояния молекулы H_2 , получаемые исходя из нормального и возбужденного атомов H , также были рассмотрены на основании теории Гайтлера-Лондона, хотя и не с такой высокой степенью приближения, как нормальное состояние (см. Гайтлер [293]).

Обобщение теории Гайтлера-Лондона на более сложные атомы. Следующим простым случаем является случай взаимодействия нормального атома He с нормальным атомом H . Согласно правилам Вингера-Витмера, из комбинации $He(^1S)$ и $H(^2S)$ следует только одно молекулярное состояние, а именно состояние $^2\Sigma$. Согласно Гайтлеру-Лондону, это состояние представляет собой состояние отталкивания, в чем мы можем качественно убедиться, исходя из того факта, что электрон атома H , согласно принципу Паули, может меняться местами только с таким электроном He , который имеет параллельную ориентацию спина:



Таким образом возникает „обменная сила“ отталкивания¹⁾. Подобным же образом из теории следует, что будет иметь место взаимное отталкивание молекулы H_2 и атома H , а также взаимное отталкивание двух нормальных атомов He . Эти результаты находятся в согласии с экспериментом



Фиг. 144. Распределение плотности вероятности электронов в нормальном состоянии $^1\Sigma$ и в состоянии отталкивания $^3\Sigma$ молекулы H_2

(по Лондону [452]).

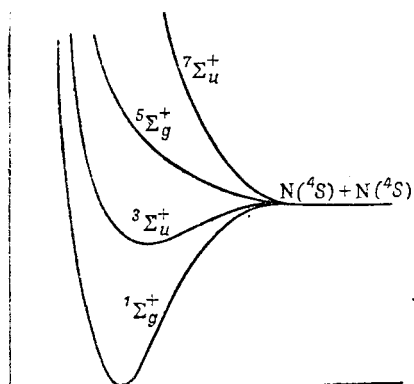
В обоих случаях распределение вероятности показано для междядерного расстояния, отвечающего нормальному состоянию H_2 (0,74 Å). Приведенные кривые представляют собой кривые равной плотности вероятности в сечении, проходящем через междядерную ось. Числа дают относительные значения плотности вероятности.

¹⁾ В противоположность молекуле HeH , ион HeH^+ устойчив, как этого и следует ожидать на основании его сходства с H_2 [261], [82, a] [169a].

и с обычным элементарным химическим представлением о валентности.

В случае более сложных атомов вычисления могут быть произведены все менее и менее строго. Тем не менее, Гайтлеру и Лондону в результате некоторых пренебрежений удалось показать, что из молекулярных состояний с различной мультиплетностью, получающихся при рассмотрении двух атомов в состояниях S , всегда лежат наиболее низко те, у которых полный спин S имеет наименьшее значение, а другие молекулярные состояния лежат в порядке соответствующих им мультиплетностей.

Например, два нормальных атома N в состояниях 4S дают, согласно Вигнеру и Витмеру (см. табл. 27), молекулярные состояния $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$ и $^7\Sigma_u^+$. На фиг. 145 приведены соответствующие потенциальные кривые (качественно). Состояния $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ устойчивы, а состояния $^5\Sigma_g^+$ и $^7\Sigma_u^+$ — неустойчивы. $^1\Sigma_g^+$ представляет собой нормальное состояние молекулы N_2 ,



Фиг. 145. Потенциальные кривые электронных состояний молекулы N_2 , получающихся из нормальных атомов, согласно теории Гайтлера и Лондона.

что согласуется с экспериментом. Здесь опять имеет место обмен между каждой вновь образованной парой электронов с антипараллельными спинами; этот обмен и вызывает притяжение. Так как в случае молекулы N_2 , в нормальном состоянии имеются три такие пары, то сила связи очень велика. Если два электрона имеют параллельные спины, то они дадут „обменную силу“ отталкивания, и поэтому сила связи состояния $^3\Sigma_u^+$ молекулы N_2 много меньше, чем сила связи нормального состояния.

Таким образом, молекулярное состояние тем устойчивее, чем больше пар электронов образуется из непарных электронов разделенных атомов. В нормальном состоянии $^1\Sigma$ молекулы N_2 образуется одна новая пара электронов,

а в нормальном состоянии $^1\Sigma$ молекулы N_2 образуются три пары электронов. Согласно элементарным химическим представлениям в молекуле H_2 имеет место простая связь, а в молекуле N_2 — тройная. Естественно, обобщить эти представления и считать, что для любых атомов имеют место аналогичные соотношения, т. е. предположить, что кратность связи химического соединения равна числу вновь образовавшихся пар электронов. Чем больше это число, тем сильнее связь и тем устойчивее данное молекулярное состояние. Далее, мы должны допустить, что валентность атома равна числу непарных электронов, так как только такие электроны могут образоваться с электронами других находящихся вблизи атомов пары с антипараллельными спинами и вызвать, таким образом, появление обменной силы притяжения. Поэтому валентность равна $2S$, где S — квантовое число результирующего спина атома. Таким образом, валентность на единицу меньше, чем мультиплетность. Атом N может, например, связать три атома H и является трехвалентным, так как каждый из трех непарных электронов атома N может образовать с электроном атома H пару с антипараллельной ориентацией спинов. Четвертый атом H не будет испытывать притяжения, так как его

электрон не может образовать дополнительную пару с антипараллельными спинами с одним из электронов молекулы и, вследствие этого, дополнительный выигрыш энергии (а следовательно, и связывающее действие) не будет иметь места.

Мы видим, что отсюда, естественно, должно вытекать насыщение гомеополярных валентностей, как насыщение спинов — соединение их в антипараллельные пары.

В табл. 34 приведены полученные таким путем валентности атомов, относящихся к различным столбцам периодической системы. Приведенные числа относятся к нормальному состоянию и к низко лежащим возбужденным состояниям. Цифры, обозначающие валентности в нормальном

Таблица 34

Гомеополярная валентность
(по Гайтлеру и Лондону)*

Группа в периодической системе	I щелочные металлы	II щелочно-земельные металлы	III земли	IV группа углерода	V группа азота	VI группа кислорода	VII галогены	VIII инертные газы
Мультиплетность .	2	1 3	2 4	1 3 5	2 4 6	1 3 5 7	2 4 6 8	1
Валентность . . .	<u>1</u>	<u>0</u> 2	<u>1</u> 3	0 <u>2</u> 4	<u>1</u> 3 5	0 <u>2</u> 4 6	<u>1</u> 3 5 7	<u>0</u>

состоянии, напечатаны жирным шрифтом. Нормальные химические валентности щелочно-земельных элементов земель и элементов углеродной группы следует проследить до возбужденных атомных состояний, при которых электрон переходит из оболочки $2s$ на оболочку $2p$. Например, в случае атома С нормальное состояние $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P$ имеет только два неспаренных электрона и поэтому является двухвалентным. Однако возбужденное состояние $1s^2 2s 2p^3 {}^4S$ имеет четыре неспаренных электрона, чем объясняется, при вышеупомянутых допущениях, тот факт, что углерод четырехвалентен.

Следует отметить, что в то время как первые элементы в группе кислорода и группе фтора, т. е. сам кислород и сам фтор имеют только одну валентность, а именно 2 и 1 соответственно, другие элементы имеют дополнительно также и другие валентности (4, 6 и 3, 5, 7). Это объясняется тем фактом, что для повышения мультиплетностей O и F, в противоположность другим элементам этих групп, требуется очень сильное возбуждение.

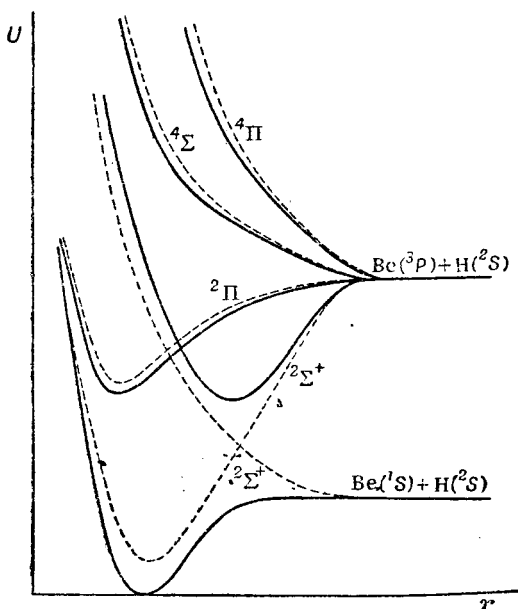
Описанная здесь теория валентности называется также спиновой теорией валентности. Эта теория привлекает своей простотой, но нельзя забывать, что она не является вполне строгой и что, принимая ее, мы делали некоторые допущения. Кроме того, обобщая эту теорию, мы совсем не учитывали того обстоятельства, что вычисление производилось только для случая атомов, находящихся в состояниях S . Эта теория справедлива только в том случае, когда расстояния между соседними атомными термами велики по сравнению с энергиями связи. Это условие выполняется для атома H и атомов благородных газов, для других атомов оно выполняется редко. Поэтому, несмотря на то, что теория Гайтлера-Лондона в общих чертах дает правильное объяснение химической валентности, мы должны ожидать, что в отдельных случаях будут иметь место отклонения от этой теории.

Приведем примеры таких отклонений теории от эксперимента, которые, повидимому, объясняются несоблюдением вышеуказанных двух условий. Согласно элементарной теории Гайтлера-Лондона, мы должны были бы ожидать, что нормальным состоянием молекулы C_2 будет состояние $^1\Sigma_g^+$, тогда как в действительности таким состоянием оказывается состояние $^3\Pi_u$. Подобным же образом следовало бы ожидать, что нормальным состоянием O_2 (все электроны парные) будет состояние $^1\Sigma_g^+$, тогда как, на самом деле, нормальным состоянием является $^3\Sigma_g^-$ (O_2 представляет собой парамагнитный газ; см. стр. 347). Кроме того, согласно элементарной теории Гайтлера-Лондона, такие атомы, как Be, Mg, Ca и т. д.,

не могут в нормальном состоянии вступать в химическое соединение с другим атомом, так как содержат только замкнутые оболочки (состояние 1S), тогда как в действительности известны относительно устойчивые двухатомные гидриды и галогениды этих элементов, нормальные состояния которых получаются из невозбужденных атомов.

Эти отклонения эксперимента от теории можно согласно Гайтлеру [293] и Нордгейму-Пэшлу [533] устранить, если учесть взаимодействие состояний одинакового рода (стр. 220), т. е. если воспользоваться более высокими степенями приближения.

Рассмотрим в качестве простого примера молекулу BeH. В случае атома Be возбужденное состояние $1s^2 2s 2p^3 P$ лежит не очень далеко от нормального состояния $1s 2s^2 ^1S$. Из комбинации $^1S + ^2S$ следует только одно состояние $^2\Sigma^+$; из комбинации $^3P + ^2S$ следуют состояния $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^4\Sigma^+$ и $^4\Pi$ (см. фиг. 135). На фиг. 146 приведены схематические потенциальные кривые для этих состояний, согласно элементарной теории Гайтлера-Лондона. Мы видим, что устойчивыми состояниями являются только состояния $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$, получа-



Фиг. 146. Потенциальные кривые молекулы BeH; пунктирные кривые соответствуют элементарной теории Гайтлера-Лондона; сплошные кривые построены при допущении взаимодействия состояний.

Кривые изображены только схематически, так как точных экспериментальных данных не имеется.

ющиеся из возбужденного атома Be (3P) и нормального атома H.

Если мы примем, однако, во внимание взаимодействие состояний одинакового рода, то мы уже не получим пересечения двух состояний $^2\Sigma^+$ (получающихся из $^1S + ^2S$ и из $^3P + ^2S$), имеющего место в нулевом приближении (см. гл. V, раздел 4). Эти состояния довольно сильно отталкиваются одно от другого. Мы получим, таким образом, сплошные потенциальные кривые. В этом более высоком приближении состояние $^2\Sigma^+$, получающееся из нормальных атомов, имеет минимум потенциала, т. е. является устойчивым состоянием (в согласии с экспериментом), тогда как состояние $^2\Sigma^+$, получающееся из $^3P + ^2S$, имеет значительно более плоский минимум, чем первоначальное. Остальные состояния изменяются при учете взаимодействия состояний одинакового рода лишь незначительно, так как вблизи них не имеется сходных состояний. Поэтому соответствующие пунктирные и сплошные потенциальные кривые почти совпадают. Следует заметить, что в результате смещения собственных функций (см. стр. 216) нормальное состояние $^2\Sigma^+$ в значительной

мере обладает свойствами состояния ${}^2\Sigma^+$, получающегося из ${}^3P + {}^2S$. Вследствие этого мы должны были бы ожидать, например, что колебательные кванты в нормальном состоянии при малых v будут соответствовать диссоциации на ${}^3P + {}^2S$, хотя в действительности имеет место диссоциация на нормальные атомы. Такое деление действительно наблюдается, но не для BeH, для которого до сих пор не имеется достаточно экспериментальных данных, а для некоторых других водородных соединений элементов второго столбца периодической системы ¹⁾.

В случае O_2 мы получаем из двух нормальных атомов $O({}^3P)$ восемнадцать различных состояний (см. табл. 27). Согласно элементарной теории, мы должны ожидать, что самыми низкими из этих состояний будут синглетные состояния и что, в частности, нормальным состоянием будет ${}^1\Sigma_g^+$. Однако вблизи уровня ${}^3P + {}^3P$ имеется уровень ${}^3P + {}^1D$ разделенных атомов, приводящий к состояниям ${}^3\Sigma^+$, ${}^3\Sigma^-(2)$, ${}^3\Pi(3)$, ${}^3\Delta(2)$, ${}^3\Phi$ (см табл. 26), которые могут быть как состояниями u , так и состояниями g . В первом приближении все эти состояния должны быть неустойчивыми, так как состояние 1D не имеет непарных электронов. Некоторые состояния, возникающие из ${}^3P + {}^1D$, являются состояниями того же рода, как и некоторые триплетные состояния, возникающие из ${}^3P + {}^3P$. Поэтому в более высоком приближении эти триплетные состояния (${}^3\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_g^+$, ${}^3\Pi_g$, ${}^3\Pi_u$ и ${}^3\Delta_u$) будут смещены вниз. Таким образом, может случиться, что триплетное состояние окажется нормальным состоянием молекулы O_2 . Действительно, более подробное вычисление [533] показывает, что одно из этих триплетных состояний, ${}^3\Sigma_g^-$, и является наиболее низко лежащим состоянием, что находится в согласии с экспериментом.

Подобным же образом было найдено, что (в согласии с экспериментом) нормальным состоянием C_2 является состояние ${}^3\Pi_u$, а не ${}^1\Sigma_g^+$, как это следовало бы ожидать на основании элементарной теории. С другой стороны, в случае N_2 выводы элементарной теории (см. выше) не меняются, если пользоваться более высокими приближениями.

Итак, переходя к более высоким степеням приближения, мы действительно получаем согласие эксперимента с теорией Гайтлера-Лондона даже для тех случаев, которые, казалось бы, должны были бы представлять собою исключение. Следует, однако, заметить, что вычисления становятся часто очень сложными и запутанными. Мы уже не можем, как прежде, делать предположения относительно устойчивости молекулярных состояний на основе только качественных рассуждений.

Усовершенствованная подобным образом теория Гайтлера-Лондона иногда называется теорией орбитальной валентности или l -валентности, так как она учитывает орбитальный момент L двух атомов так же, как и их спины (см. Гайтлер [293], Бартлетт [81] и Гельман [49]).

Паулинг [553] и Слэтер [638] развили теорию Гайтлера-Лондона несколько другим способом. Вместо того чтобы пользоваться в качестве нулевого приближения состояниями разделенных атомов, они исходят из некоторых электронных конфигураций этих атомов, пренебрегая более тонким взаимодействием электронов, которое приводит к расщеплению термов данной электронной конфигурации в атоме (например, к различию энергий между $p^2 {}^3P$, 1D и 1S). Для двухатомных молекул это приближение не дает существенно новых результатов, но для многоатомных молекул оно оказывается очень плодотворным. Более подробное обсуждение этого вопроса будет дано во втором томе ²⁾ (см. также Гельман [49]).

Теория связывающих и разрыхляющих электронов для случая равных ядерных зарядов. Во втором методе решения вопроса об устойчивости молекулярных состояний мы исходим не из состояний отдельных атомов, как из нулевого приближения, а из движения отдельных электронов в поле, создаваемом двумя центрами при различных расстояниях между центрами (Мэлликен, Гунд, Герцберг и Леннард-Джонс). Пользуясь этим методом даже в первом приближении, можно понять некоторые экспериментальные факты, которые в теории Гайтлера-Лондона получают истолкование только на основе более высокого приближения. Наоборот, другие факты можно легче объяснить на основании теории Гайтлера-Лондона (т. е. при более низком приближении).

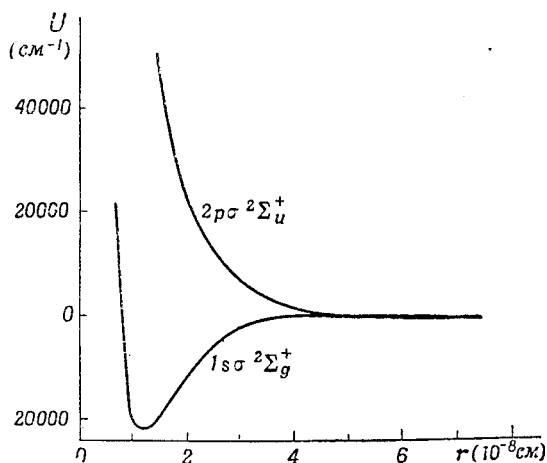
Теория Гайтлера-Лондона исходит из молекулы H_2 , тогда как исходной точкой теории связывающих и разрыхляющих электронов является

¹⁾ Более подробное рассмотрение молекул двухатомных гидридов, согласно теории Гайтлера-Лондона, можно найти у Стена [650] и Кинга [400a].

²⁾ Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М, 1949.

молекула H_2^+ . Системы H_2 и H_2^+ представляют собой единственные системы, которые удалось до сих пор достаточно полно изучить на основе квантовой механики. Для случая H_2^+ зависимость чистой электронной энергии от междядерного расстояния была точно вычислена из волнового уравнения для некоторого числа электронных состояний, включая нормальное состояние [663], [350], [360], [614], [296]. Если мы прибавим к чистой электронной энергии потенциальную энергию e^2/r взаимодействия двух ядер, то получим потенциальные кривые молекулы в различных электронных состояниях.

На фиг. 147 приведены кривые для двух низших состояний (полученных из нормального состояния $\text{H} + \text{H}^+$). Низшее состояние (нормальное состояние) $1s\sigma$ имеет глубокий минимум потенциала, тогда как другое состояние, $2p\sigma$, имеет потенциальную кривую, соответствующую случаю чистого отталкивания. Теплота диссоциации нормального состояния, полученная теоретически, равна $D_0(\text{H}_2^+) = 21,363 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, а непо-



Фиг. 147. Потенциальные (теоретические) кривые двух низших состояний H_2^+ (по Теллеру [663]).

средственно из опыта (на основе $D_0(\text{H}_2)$ и ионизационных потенциалов H_2 и H , см. гл. VII) получается значение $21366 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ [96]. Превосходное согласие между теорией и экспериментом как для H_2^+ , так и для H_2 (см. стр. 257) вне всякого сомнения показывает, что квантовая механика вполне удовлетворительно объясняет движения электронов в молекулах. Отклонения теории от эксперимента, имеющие место для более тяжелых молекул, объясняются тем, что мы пользуемся недостаточными приближениями при решении волнового уравнения.

Из более высоких возбужденных состояний H_2^+ одни устойчивы, другие неустойчивы, в зависимости от квантовых чисел электрона. Устойчивые возбужденные состояния имеют, однако, лишь очень неглубокие минимумы на соответствующих им потенциальных кривых. Это является причиной того, что спектр H_2^+ не наблюдается.

В соответствии с теорией валентности Гайтлера-Лондона, в нормальном состоянии H_2^+ нельзя ожидать сильной связи, так как, согласно этой теории, для образования сильной гомеоплярной связи необходимо образование пары электронов из непарных электронов разделенных атомов. Объясните тот факт, что, несмотря на это, существует относительно прочная связь, обусловленная одним электроном, можно только двумя различными способами, в зависимости от того, каким нулевым приближением мы пользуемся при рассмотрении молекулы H_2^+ .

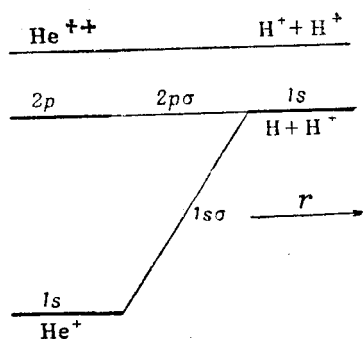
Если мы исходим из большого междядерного расстояния, как из нулевого приближения, то мы имеем дело с резонансным вырождением, потому что состояние „электрон при одном ядре“ имеет такую же энергию, как состояние „электрон при другом ядре“. При меньших

междядерных расстояниях это вырождение устраняется таким образом, что из двух результирующих компонент σ_g и σ_u одна смещается вверх, а другая вниз от положения, соответствующего большому междядерному расстоянию. Получается устойчивое состояние $1s\sigma$ и неустойчивое $2p\pi$.

Однако в случае H_2^+ мы можем исходить также из малых и промежуточных междядерных расстояний и считать, что относительно большая прочность связи нормального состояния объясняется тем фактом, что орбита $1s\sigma$ для малого междядерного расстояния превращается в нормальное состояние объединенного атома (иона) He^+ , тогда как орбита $2p\pi$ превращается в возбужденное состояние этого иона. На фиг. 148 схематически показано изменение чистой электронной энергии (без учета отталкивания ядер) для двух низших состояний H_2^+ . Нормальное состояние He^+ лежит на 40 V ниже, чем нормальное состояние H, а двухквантовое состояние He^+ лежит примерно на той же высоте, как и нормальное состояние атома H. Если мы, кроме того, примем во внимание отталкивание ядер, то станет понятно, что (как показывают точные вычисления) состояние $2p\pi$ отвечает только отталкиванию, а состояние $1s\sigma$ — сильному притяжению.

На основании вышеприведенных рассуждений естественно предположить, что если имеется некоторое число электронов, то каждый отдельный электрон при сближении ядер прибавляет к связи или положительную или отрицательную величину, т. е. является связывающим или разрыхляющим. Мы не можем определить, исходя из аналогии с H_2^+ , является ли электрон связывающим или разрыхляющим, так как в более общем случае электрон движется не в поле точечных зарядов, а в поле ядер и остальных электронов. Этот метод связывающих и разрыхляющих электронов приводит к полезным результатам при том условии, что при переходе от разделенных атомов к молекуле каждый электрон как бы сохраняет свою индивидуальность, т. е. (в случае равных ядерных зарядов) электрон σ_u остается электроном σ_u , и т. д. Таким образом, мы предполагаем, что в нижней схеме фиг. 139 или 138 каждое данное состояние имеет одинаковую электронную конфигурацию для больших и средних междядерных расстояний. Если мы будем знать, какие электроны являются связывающими, а какие разрыхляющими, то мы сможем определить, какие из электронных состояний молекулы являются устойчивыми, а какие неустойчивыми, так как мы должны ожидать, что устойчивое молекулярное состояние получится в том случае, когда число связывающих электронов будет больше числа разрыхляющих [304], [308], [347].

Вышеупомянутое условие, заключающееся в том, что электронная конфигурация, соответствующая данному состоянию, остается неизменной при переходе от разделенных атомов к молекуле или другими словами, что каждый электрон сохраняет свои квантовые числа, выполняется только приблизительно, так как квантовые числа отдельных электронов в молекуле можно определить только пренебрегая более тонким взаимодействием элек-



Фиг. 148. Соответствие двух низших состояний H_2^+ тем же состояниям объединенного атома.

Слева расстояние ядер равно нулю, а справа — ∞ . Пунктирная кривая дает энергию, отвечающую полному удалению электрона. Соответствующие состояния $H^+ + H^+$ и He^{++} лежат на одинаковой высоте, так как на этой диаграмме мы пренебрегаем отталкиванием ядер.

тронов. При этом определяется только тип (род) терма. Строго говоря, термы одного и того же типа не могут пересекаться, даже если они отвечают различным электронным конфигурациям (см. стр. 220). Однако, когда мы делаем вышеупомянутое предположение, мы должны допустить, что такие точки пересечения состояний с различными электронными конфигурациями существуют, даже если они относятся к одному и тому же типу. Таким образом, этот прием представляет собой лишь очень грубое приближение.

Перед нами стоит теперь следующий вопрос: когда электрон является связывающим, а когда разрыхляющим? Мы должны ожидать, что орбитали, которые при переходе от разделенных атомов к объединенному атому смещаются на фиг. 139 вниз по отношению к другим орбиталям, являются связывающими, а орбитали, смещающиеся вверх, являются разрыхляющими. Действительно, вычисление показывает [347], что, по крайней мере, для больших междядерных расстояний, орбитали σ_g и π_u лежат ниже, чем соответствующие орбитали σ_u и π_g (например, $\sigma_g 1s$ лежит ниже, чем $\sigma_u 1s$, $\sigma_g 2p$ лежит ниже, чем $\sigma_u 2p$, и т. д.; см. правую часть фиг. 139).

Связывающими орбиталями являются те, собственные функции которых представляют собой в вышеупомянутом приближении (см. стр. 241) сумму атомных орбиталей, тогда как собственные функции разрыхляющих орбиталей представляют собой разности атомных орбиталей (Мэлликен [519])¹⁾, т. е. имеют, по крайней мере, одну узловую поверхность или в общем случае нечетное число узловых поверхностей между ядрами (см. фиг. 137).

Приведем несколько примеров, объясняющих на основании вышеупомянутых правил процесс образования молекул.

При образовании молекулы H_2 из двух атомов H оба электрона могут перейти на орбиту $\sigma_g 1s$, и так как в случае H_2^+ эта орбита дает заметное притяжение (связывающий электрон), то мы должны ожидать (на основании того предположения, что каждый электрон изменяет связь на некоторую величину), что при двух электронах на этой связывающей орбите притяжение значительно усилится, как это и наблюдается в действительности [$D_0(H_2) = 4,478$ В по сравнению с $D_0(H_2^+) = 2,649$ В]²⁾. Согласно принципу Паули, оба электрона могут быть электронами $\sigma_g 1s$ только в том случае, если их спины антипараллельны. Мы получаем, таким образом, состояние $^1\Sigma_g^+$. Если два электрона имеют параллельные спины, то они должны находиться на различных орбитах. Единственной возможной комбинацией в том случае, когда оба электрона в разделенных атомах представляют собой электроны $1s$, будет $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s)^3\Sigma_u^+$ (см. фиг. 139). Мы имеем в этом случае один связывающий и один разрыхляющий электроны и можем поэтому считать, что связь отсутствует. Таким образом, в случае молекулярных состояний, получающихся из двух нормальных атомов H, мы приходим к тому же результату (который согласуется с экспериментом), как и по теории Гайтлера-Лондона.

Так как при бесконечно больших междядерных расстояниях две орбиты $\sigma_u 1s$ и $\sigma_g 1s$ имеют равные энергии, то состояния $H_2 (\sigma_u 1s)^2 ^1\Sigma_g^+$ и $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s) ^1\Sigma_u^+$ имели бы такую же энергию для $r \rightarrow \infty$, как вышеупомянутые состояния $(\sigma_g 1s)^2 ^1\Sigma_g^+$ и $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s) ^3\Sigma_u^+$, если бы мы пренебрегали более тонким взаимодействием электронов. Они соответствуют, как подробно показал Гунд [347], ионным состояниям $H^- + H^+$ и $H^+ + H^-$, когда оба

¹⁾ Первоначально Мэлликен [509a] предполагал, что разрыхляющими являются все те электроны, которые в объединенном атоме имеют более высокие квантовые числа, чем в разделенных атомах. Он называл их промотированными электронами. Такое предположение не совпадает с тем, которое мы приводим в тексте.

²⁾ Если два электрона совершенно не зависят один от другого, то мы должны ожидать удвоения энергии связи. Тот факт, что истинное значение меньше примерно на 1 В, объясняется взаимодействием (отталкиванием) электронов. Это влияние количественно можно также принять в расчет.

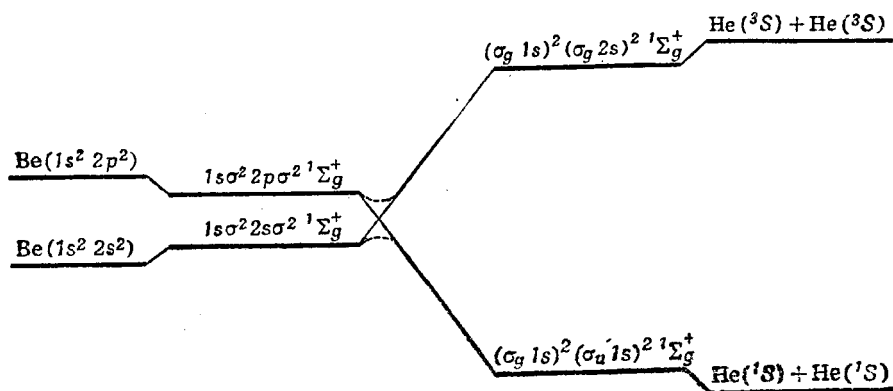
электрона находятся на орбитах $1s$, как в случае $H + H$. В действительности же (см. в большом междядерном расстоянии эти ионные состояния лежат приблизительно на $1.5V$ выше состояния $H + H$. Таким образом, пренебрегая более тонким взаимодействием электронов, мы допускаем весьма значительную ошибку. Это верно, однако, лишь для больших междядерных расстояний, для которых в любом случае лучшим приближением является метод Гайтлера-Лондона, между тем как при меньшем междядерном расстоянии эти ионные состояния резко понижаются (см. фиг. 139). В большей части практических случаев, когда мы имеем дело с молекулами, состоящими из одинаковых атомов, выводы, к которым мы приходим, находятся в согласии с экспериментом, если мы совершенно пренебрегаем ионными состояниями и если мы всегда, при больших междядерных расстояниях, сначала заполняем связывающие электронные оболочки, так как даже тогда, когда расстояние между двумя атомами все еще велико, эти связывающие орбиты лежат ниже, чем соответствующие разрыхляющие орбиты.

Два нормальных атома He дают при больших междядерных расстояниях электронную конфигурацию $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2$, т. е. связывающую и разрыхляющую пару электронов. Поэтому, согласно приведенному выше правилу, при сближении атомов, мы не получаем, в согласии с экспериментом, устойчивого молекулярного состояния. С другой стороны, когда мы соединяем нормальный и возбужденный атомы He [например $He(1s^2) + He(1s2s)$], мы получаем устойчивое молекулярное состояние, если возбужденный электрон является связывающим, например конфигурация $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s) (\sigma_g 2s)$ (три связывающих электрона и один разрыхляющий). Опыт действительно показывает, что наблюдаемые полосы He_2 следует приписать молекуле, получающейся из нормального и возбужденного атомов He. Как легко можно видеть, предельный случай $He + He^+$ также дает устойчивую молекулу.

Состояние $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 {}^1\Sigma_g^+$, полученное из двух нормальных атомов He, согласно фиг. 139, переходит в состояние $1s\sigma^2 2p\sigma^2 {}^1\Sigma_g^+$ для близких ядер, если мы согласуем между собой термы одной и той же электронной конфигурации на основании вышеупомянутого правила соответствия (см. стр. 265). Однако при переходе к близким ядрам мы получаем пересечение с термом $1s\sigma^2 2s\sigma^2 {}^1\Sigma_g^+$, который при малом междядерном расстоянии лежит ниже, а при большом значительно выше, чем терм $1s\sigma^2 2p\sigma^2 {}^1\Sigma_g^+$ (фиг. 149). Это пересечение может получиться, однако, только в том приближении, при котором мы пренебрегаем более тонким взаимодействием электронов. В действительной молекуле этого пересечения нет (см. фиг. 149; пунктир), так как оба состояния представляют собой состояния одинакового рода, т. е. состояние $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 {}^1\Sigma_g^+$ разделенных атомов в действительности переходит в состояние $1s\sigma^2 2s\sigma^2 {}^1\Sigma_g^+$ для очень близких ядер, несмотря на то, что состояние $\sigma_u 1s$, если его рассматривать отдельно, должно было бы перейти в $2p\sigma$. Однако из фиг. 149 можно видеть, что между атомами He существует (в любом приближении) сильное отталкивание, так как термы объединенного атома лежат значительно выше термов разделенных атомов (если пренебречь, как на фиг. 149, отталкиванием ядер, и тем более, если оно принято во внимание).

Согласно фиг. 139, два атома Li имеют как при больших, так и при средних междядерных расстояниях низшую электронную конфигурацию $(K)(K)(\sigma_g 2s)^2$. Электроны K в табл. 33 не отмечены символами, так как образование молекулы на них практически не влияет. Они не являются связывающими или разрыхляющими электронами и могут быть названы несвязывающими (неактивными) электронами. Так как орбиталь $\sigma_g 2s$ является связывающей, то мы должны ожидать устойчивого ${}^1\Sigma_g^+$ нормального состояния Li_2 , что находится в согласии с экспериментом. Если два внешних электрона атомов Li имеют при сближении атомов параллельные спины, то они могут образовать только конфигурацию $(K)(K)(\sigma_g 2s \sigma_u 2s)^3 \Sigma_u^+$, с одним связывающим и одним разрыхляющим электронами. Это состояние соответствует отталкиванию, как в случае H_2 .

« Случай двух нормальных атомов Be совершенно аналогичен случаю двух нормальных атомов He. Мы имеем столько же связывающих электронов, сколько разрыхляющих, и не можем поэтому ожидать образования устойчивой молекулы. С другой стороны, для случая двух нормальных атомов B следует ожидать образования устойчивой молекулы. Однако мы не будем подробно рассматривать здесь этот вопрос, так как ни Be₂, ни B₂ до настоящего времени не наблюдались¹⁾. Две низко лежащие конфигурации молекулы C₂, приведенные в табл. 33, имеют шесть



Фиг. 149. Соответствие с объединенным атомом для He + He.

связывающих и шесть разрыхляющих электронов, не считая несвязывающих *K*-электронов. Поэтому следует ожидать, что прочность связи здесь будет гораздо больше, чем в случае Li₂, в согласии с наблюдениями [*D*₀(C₂) = 3,6 V и *D*₀(Li₂) = 1,14 V].

Нижнее состояние молекулы N₂

$$(K)(K)(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 {}^1\Sigma_g^+ \quad (6.16)$$

имеет два разрыхляющих и восемь связывающих электронов, не считая *K*-электронов. Мы должны получить здесь прочную связь, что и подтверждается экспериментом. Еще одной причиной устойчивости молекулы N₂ и ее характерным свойством является то, что при переходе к очень малым меядерным расстояниям (в отличие от C₂, He₂ и др.) конфигурация (6.16) всегда отвечает нормальному состоянию. Следующая орбиталь $\sigma_g 2p$, расположенная выше тех, которые отвечают нормальному состоянию, является разрыхляющей. Ее расстояние от связывающей орбитали $\sigma_g 2p$ для средних меядерных расстояний имеет большую величину, вследствие чего первый уровень возбуждения N₂ очень высок (отличительная особенность инертного газа). В возбужденных состояниях, имеющих электрон $\pi_g 2p$, прочность связи должна быть значительно меньше, так как здесь появляется один разрыхляющий электрон вместо одного связывающего. Это действительно имеет место.

Два электрона, прибавляемые при переходе от N₂ к молекуле O₂, должны находиться в разрыхляющей оболочке $\pi_g 2p$. Мы должны, таким

¹⁾ Молекула B₂ была обнаружена Дугласом и Герцбергом спектроскопическим путем [770]. Ее нормальным состоянием является состояние ${}^3\Sigma_g^-$. (Прим. ред.)

образом, ожидать, что связь в нормальном состоянии молекулы O_2 будет слабее, чем в случае молекулы N_2 , так как мы имеем теперь четыре разрыхляющих и восемь связывающих электронов. Этот вывод подтверждается экспериментом [$D_0(N_2) = 7,38$ В и $D_0(O_2) = 5,08$ В]. Как мы уже видели, из самой низшей электронной конфигурации

$$[\dots(\sigma_g 2p)^2(\pi_g 2p)^2]$$

непосредственно следует, что нормальным состоянием молекулы O_2 является состояние ${}^3\Sigma_g^-$ и что вследствие этого O_2 парамагнитен, в согласии с наблюдениями. Теория Гайтлера-Лондона приводит к такому результату только при более высоких приближениях и строгих количественных вычислениях.

Тот факт, что орбита $\pi_g 2p$ является разрыхляющей, подтверждается также следующими наблюдениями. Было найдено, что прочность связи молекулы O_2^+ , для которой в нормальном состоянии на орбите $\pi_g 2p$ находится только один электрон, больше, чем прочность связи молекулы O_2 [$D_0(O_2^+) = 6,48$ В], а междядерное расстояние, соответствующее положению равновесия, значительно меньше, чем в случае O_2 (1,12 Å вместо 1,21 Å). Добавим еще, что когда в молекуле O_2^+ электрон переходит со связывающей орбиты $\pi_u 2p$ на разрыхляющую $\pi_g 2p$, то междядерное расстояние значительно увеличивается, а теплота диссоциации значительно уменьшается.

В случае молекулы F_2 еще два электрона добавляются в разрыхляющую оболочку $\pi_g 2p$ и, соответственно, прочность связи в основном состоянии опять уменьшается, в согласии с экспериментом (см. табл. 33). Когда, наконец, соединяются два атома Ne, то еще два электрона добавляются на разрыхляющую оболочку $\sigma_u 2p$. При этом число разрыхляющих электронов равно числу связывающих, и поэтому мы не можем получить устойчивой молекулы.

Прочности связи молекул Na_2 , P_2 , S_2 и Cl_2 определяются согласно методу связывающих и разрыхляющих электронов, точно так же как прочности связи Li_2 , N_2 , O_2 и F_2 , с той только разницей, что главные квантовые числа повышаются на единицу, вследствие чего получаются несколько другие значения энергий.

При сравнении вышеприведенных результатов с элементарными химическими концепциями мы приходим к следующему правилу (Герцберг [304], [308]). Значность химической связи равна числу пар связывающих электронов минус число пар разрыхляющих электронов. Эту разность можно также рассматривать, как меру прочности связи. Молекула N_2 , например, имеет четыре пары связывающих электронов и одну пару разрыхляющих; т. е. имеет тройную связь, которая является очень прочной. В табл. 33 приведены соответствующие цифры для других молекул, а также полученные из опыта значения теплот диссоциации. Для таких молекул, как N_2^+ и O_2^+ , значность связи равна полуполному числу, в соответствии с тем, что в методе связывающих и разрыхляющих электронов каждый электрон (т. е. половина пары электронов) увеличивает или уменьшает связь на некоторую величину. На вышеупомянутое обобщение относительно прочности связи можно, конечно, смотреть только как на очень грубое правило, так как в действительности связывающие и разрыхляющие действия отдельных электронов не всегда равны по величине.

Разные заряды ядер. Если заряды ядер не очень сильно отличаются между собой, при рассмотрении электронных конфигураций их можно считать равными. В этом случае мы приходим к прежним выводам, хотя связывающие и разрыхляющие электроны уже нельзя характеризовать так определенно, как раньше, так как теперь свойство симметрии $g-u$ определяется лишь приближенно.

Например, в случае молекулы CO в нормальном состоянии имеется восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, подобно случаю молекулы N_2 . Согласно вышеупомянутому правилу, мы можем с некоторым правом считать связь в CO тройной, аналогично связи в N_2 . Действительно, прочность связи молекулы CO даже больше, чем прочность связи молекулы N_2 [$D_0(CO) = 9,144$ В, тогда как $D_0(N_2) = 7,384$ В].

Электронная конфигурация молекулы NO в нормальном состоянии такая же, как в случае O_2^+ (см. табл. 33). Прочность связи в молекуле NO должна быть меньше прочности связи в молекуле CO, так как добавляется разрыхляющий электрон $\pi_g 2p$. Эксперимент подтверждает это предположение [$D_0(NO) = 5,29$ В].

Все необходимые сведения относительно других молекул, ядра которых не особенно сильно отличаются между собой, можно найти в табл. 33.

Следует заметить, что в случае NO наблюдаемое первое возбужденное состояние $^2\Sigma$ имеет гораздо большую прочность связи, чем основное состояние. Причина этого заключается в том, что оптический электрон переходит с разрыхляющей орбиты $\pi_g 2p$ на связывающую $\sigma_g 3s$ (см. фиг. 139). Действительно, это возбужденное состояние $^2\Sigma$ при раздлении атомов, по видимому, дает нормальный атом и атом, находящийся в состоянии с $n = 3$. Нужно, однако, помнить, что различие между σ_u и σ_g в случае разных ядер теряет свой смысл. Вследствие этого пересечение $\sigma_g 3s$ и $\sigma_u 2p$, имеющее место при одинаковых ядрах (например, O_2^+), здесь отсутствует, и возбужденное состояние $^2\Sigma$ молекулы NO не может дать при диссоциации атом в состоянии с $n = 3$. Однако экспериментальные данные, показывают, что мы имеем здесь случай, подобный приведенному на фиг. 130, *d*, где потенциальные кривые почти пересекаются.

Если заряды ядер сильно отличаются между собой, как, например, в молекулах гидридов, то мы не можем пользоваться методом связывающих и разрыхляющих электронов в форме, изложенной выше. Мы должны в этом случае пользоваться приемом, который мы поясним на примере молекулы NH (см. Мэлликен [514]). Потенциальные кривые различных электронных состояний этой молекулы приведены на фиг. 150, на которой показано также соответствие с объединенным атомом (в данном случае с атомом кислорода). Электронные состояния, отвечающие двум низким электронным конфигурациям молекулы (см. табл. 32), согласно наблюдениям, оказываются устойчивыми. Мы должны дать теоретическое обоснование этому факту, найти соответствие с терминами разделенных атомов и получить некоторые сведения относительно устойчивости других молекулярных состояний.

В случае низко лежащих состояний NH мы можем ограничиться рассмотрением нормального атома H (2S_g) и атома N в одном из трех низких состояний 4S_u , 2D_u и 2P_u (все с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$); т. е. мы рассмотрим три комбинации $^2S_g + ^4S_u$, $^2S_g + ^2D_u$ и $^2S_g + ^2P_u$, из которых первая отвечает наинизшему уровню. Из $^2S_g + ^4S_u$ мы получаем, согласно табл. 26, молекулярные состояния $^3\Sigma^-$ и $^5\Sigma^-$. На основании электронной конфигурации нормальным состоянием молекулы

является состояние $^3\Sigma^-$ (см. табл. 32). Если мы хотим избежать пересечений¹⁾, мы должны это состояние привести в соответствие с состоянием $^3\Sigma^-$, получающимся из двух нормальных атомов. Мы можем ожидать, что это состояние будет устойчивым, в согласии с экспериментом, так как оно соответствует низко лежащему состоянию (3P) объединенного атома (см. фиг. 150). Таким образом, устойчивое основное состояние NH диссоциирует на нормальные атомы. С другой стороны, состояние $^5\Sigma^-$, получающееся из нормальных атомов, должно, конечно, быть неустойчивым, так как самое низкое состояние объединенного атома, которое может дать такое квинтетное состояние, лежит гораздо выше нормального состояния.

Так как состояние $^3\Sigma^-$ является устойчивым, то два состояния $^1\Delta$ и $^1\Sigma^+$, которым отвечает одна и та же электронная конфигурация, также должны быть устойчивыми. Однако их надо привести в соответствие (различным образом) с разделенными атомами и с объединенным атомом. Низшим состоянием разделенных атомов, которое может дать $^1\Delta$, является состояние $^2D_u + ^2S_g$, тогда как состояние $^1\Sigma^+$ может получиться только из $^2P_u + ^2S_g$ (см. фиг. 150). Оба состояния $^1\Delta$ и $^1\Sigma^+$ дают в объединенном атоме состояние 1D_g . Из состояния $^2D_u + ^2S_g$, кроме $^1\Delta$, получаются также термы $^3\Delta$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Sigma^-$ и $^3\Sigma^-$. Только два из них, $^1\Pi$ и $^3\Pi$, можно привести в соответствие с низколежащими состояниями объединенного атома (а именно с 1D_g и 3P_g). Поэтому надо ожидать, что эти состояния будут устойчивыми молекулярными состояниями. Они принадлежат к конфигурации $K2s^22p^22p\pi^3$ (см. табл. 32) и также наблюдались на опыте. Другие состояния, получающиеся из $^2D_u + ^2S_g$, можно привести в соответствие только с очень высокими возбужденными состояниями объединенного атома, и они поэтому неустойчивы (пунктирные кривые на фиг. 150).

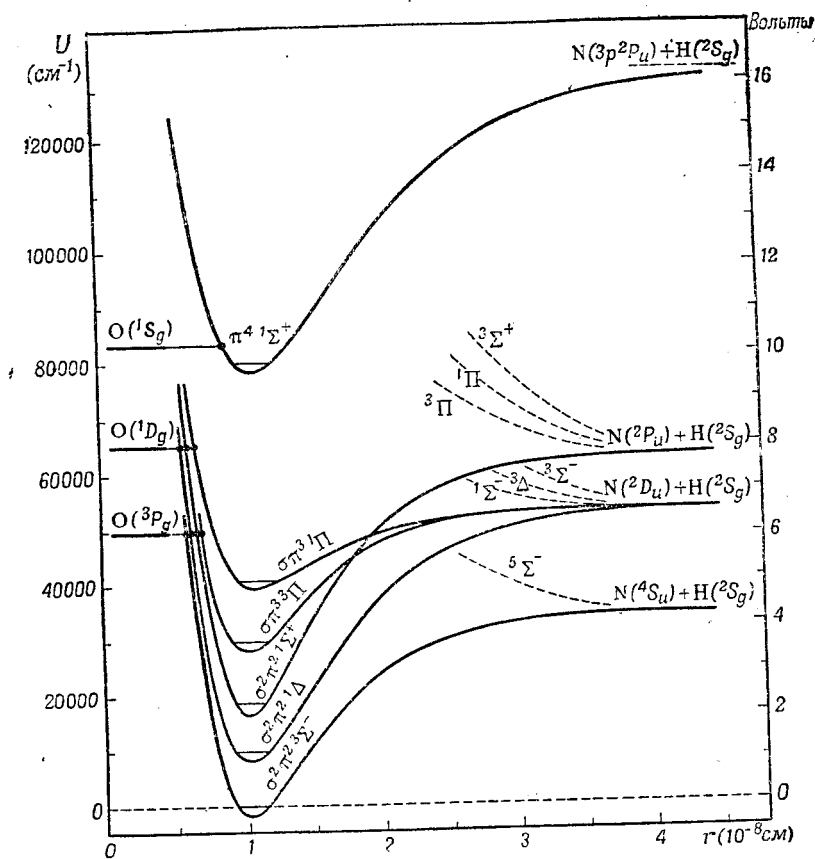
Из $^2P_u + ^2S_g$ получаются состояния $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$ и $^3\Pi$, не считая уже упоминавшегося состояния $^1\Sigma^+$. Все три состояния неустойчивы, так как они соответствуют очень высоким возбужденным состояниям объединенного атома. Из молекулярных состояний, получающихся из низко лежащих состояний разделенных атомов или объединенного атома, остается рассмотреть только состояние $^1\Sigma^+$, которое получается из терма 1S_g объединенного атома. Это состояние должно иметь конфигурацию $K2s^22p\pi^4$. Из фиг. 150 мы видим, что оно не может возникнуть ни из одного из трех низких состояний разделенных атомов, а должно получиться из высокого возбужденного состояния. Оно является поэтому устойчивым состоянием и, действительно, наблюдалось на опыте [471a].

Другие гидриды (или молекулы с сильно отличающимися между собой зарядами ядер) можно рассмотреть соответствующим образом [514]. Описанный выше прием можно также применить к молекулам с одинаковыми ядрами, но переход к объединенному атому дает определенные результаты только для молекул гидридов, например для NH .

Вообще мы можем сказать, что метод, использующий электронные конфигурации для определения устойчивости (связывающие и разрыхляющие электроны для одинаковых и приблизительно одинаковых ядер.

¹⁾ Мы должны избегать пересечений для случая водородных соединений, так как в этом случае свойство симметрии $g-u$ электронов нельзя определить даже приближенно.

соответствие с объединенным атомом для гидридов и т. п.), дает такую же хорошую картину гомеоплярной химической связи, как и теория Гайтлера-Лондона. Хотя результаты этого метода не имеют, пожалуй, такого общего значения, как результаты теории Гайтлера-Лондона, все же этот метод вполне пригоден для рассмотрения частных случаев.



Фиг. 150. Потенциальные кривые наблюдаемых электронных состояний NH. (Эти кривые аналогичны кривым Мэлликена [514].)

Между верхней и нижней кривой должно лежать некоторое число других кривых. Относительное положение синглетных и триплетных состояний является неопределенным. Горизонтальные линии, проведенные несколько выше минимумов потенциальных кривых, представляют собой уровни $v=0$. Шкалы энергий слева (в см^{-1}) и справа (в вольтах) отсчитываются от состояния $v=0$. Теплота диссоциации нормального состояния точно неизвестна. Поэтому асимптоты всех кривых могут оказаться сдвинутыми на некоторую величину вверх или вниз. Недавно Книг [400a] нашел, путем сравнения с другими гидридами, что $D_0(\text{NH}) = 3.4 \text{ eV}$.

Большое число таких частных случаев было подробно рассмотрено Мэлликеном [514], [519], [520], [521].

Лешгейм, Гунтер и Самюэль [442], [349], [613] высказывали ряд возражений против теории связывающих и разрыхляющих электронов. Эти возражения основываются, повидимому, на довольно неопределенном экспериментальном материале и частично направлены только против первоначальной идеи Мэлликена (от которой он в настоящее время отказался), что электроны, главное квантовое число которых увеличивается при переходе к объединенному атому (промотированные электроны; см. стр. 266), всегда являются разрыхляющими.

• б) Гетерополярная связь (ионная связь)

В случае гетерополярной связи в молекулах имеет место классическое электрическое притяжение между противоположно заряженными ионами. Для двух точечных ионов с зарядом e ($= 4,8029 \cdot 10^{-10}$ CGSE) потенциальная энергия, согласно закону Кулона, равна

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{11,613}{r} \cdot 10^4, \quad (6.17)$$

где V выражено в см^{-1} , а r — в ангстремах. Вследствие конечных размеров реальных ионов при малых междудерных расстояниях, когда два иона начинают заметно проникать один в другой имеет место отклонение от простого потенциала Кулона (6.17). Это отклонение направлено всегда в сторону отталкивания. Согласно Борну и Мейер [121], это отталкивание можно представить в виде экспоненциального члена, так что мы получим

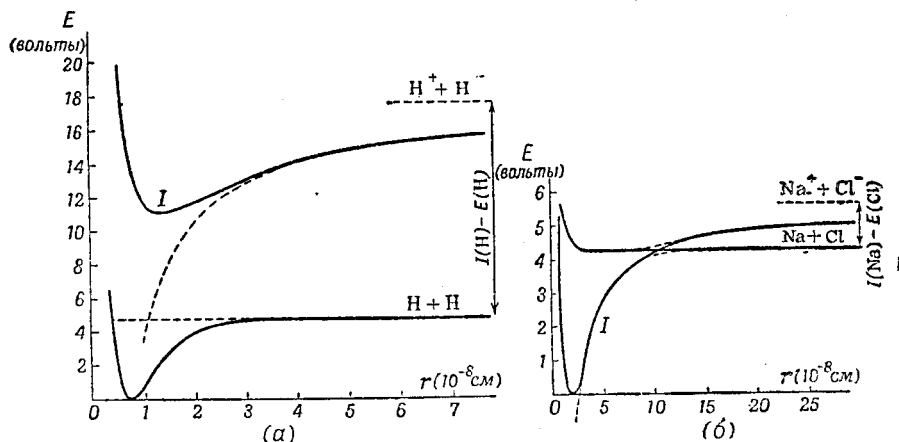
$$V = -\frac{e^2}{r} + Be^{-r/\rho}, \quad (6.18)$$

где B и ρ — постоянные. ρ представляет собой меру суммы радиусов рассматриваемых ионов. На фиг. 151, a и b проведенные сплошной линией кривые (обозначенные буквой I) указывают потенциальную энергию двух однократно заряженных ионов. Пунктирная ветвь каждой кривой соответствует чистому кулоновому потенциалу (6.17). Следует заметить, что сила притяжения в случае ионов действует на гораздо большем расстоянии, чем в случае нейтральных атомов, когда она уменьшается экспоненциально (см. стр. 259). На фиг. 151 это обстоятельство проявляется в том, что ионные кривые не достигают своих асимптот в правой части кривой (большие r), тогда как две другие кривые, соответствующие атомной связи, на этих расстояниях уже сливаются с асимптотой.

Правила соответствия Вигнера-Витмера справедливы также для состояний, получающихся из ионов. Если, как это часто имеет место, ионы находятся в состояниях 1S [например, $\text{Na}^+(^1S)$ и $\text{Cl}^-(^1S)$], то мы получаем только одно молекулярное состояние $^1\Sigma$, которое имеет потенциальную кривую описанного типа. Согласно (6.18), правая часть кривой почти одинакова для всех однократно заряженных ионов. Если мы имеем ионы, не находящиеся в состояниях 1S [например, $\text{Be}^+(^2S)$ и $\text{O}^-(^2P)$], то мы получаем некоторое число молекулярных состояний (см. табл. 26), потенциальные кривые которых очень близко совпадают, по крайней мере, для больших значений r . Все эти состояния являются поэтому устойчивыми. Если мы хотим получить все возможные состояния двухатомной молекулы, мы должны найти все состояния, получающиеся из однократно (а возможно, и многократно) заряженных ионов, так же как и из всех возможных комбинаций состояний нейтральных атомов. Таким образом, для каждой молекулы мы можем различать атомные и ионные состояния, в соответствии с тем, получают ли они из нейтральных атомов или из ионов. В согласии с вышесказанным, все без исключения ионные состояния устойчивы.

Ионные молекулы. Согласно Франку, молекула называется ионной молекулой или атомной молекулой в зависимости от того, получается ли основное состояние молекулы из ионов или нет. Эта классификация оказалась очень полезной на практике, хотя против нее имеются некоторые теоретические возражения.

Позднее Франк и его сотрудники дали некоторые спектроскопические критерии, позволяющие различать атомные и ионные молекулы. Эти критерии, казавшиеся сначала очень плодотворными, впоследствии не получили обоснования с точки зрения волновой механики (см., например, Мэлликен [520], [521]). Поэтому мы не будем их здесь рассматривать. Мы можем, однако, во многих случаях решить на основании других соображений, является ли рассматриваемая молекула атомной или ионной молекулой.



Фиг. 151. Потенциальные кривые состояний, получающихся из нормальных атомов и ионов: (а) для случая H_2 , (б) для случая $NaCl$.

Изображено только низшее из состояний, получающихся из нормальных атомов. Ветвь ионных кривых, изображенная пунктиром, соответствует чистому кулоновому притяжению. В случае $NaCl$ тот факт, что две кривые в действительности не пересекаются, отмечается пунктирными соединительными линиями. Однако, область, в которой действительные кривые отличаются от сплошных кривых на фиг. 151, б, много меньше, чем это можно показать на графике.

Если A и B представляют собой два атома, образующие молекулу, то разность энергий между нижшим ионным состоянием $A^+ + B^-$ и нижшим атомным состоянием $A + B$ для больших междядерных расстояний равна

$$I(A) - E(B),$$

где $I(A)$ — ионизационный потенциал атома A ; $E(B)$ — электронное сродство атома B .

Ионная молекула может получиться только тогда, когда разность $I(A) - E(B)$ мала; только в этом случае нормальное состояние может диссоциировать на ионы. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим два крайних примера: молекулы H_2 и $NaCl$. На фиг. 151 приведены соответствующие этим молекулам потенциальные кривые состояний, получающихся из нормальных атомов и нормальных ионов.

В случае H_2 состояние $H^+ + H^-$ лежит выше состояния $H + H$ на величину $13,60 - 0,72 = 12,88$ V. Точка пересечения чисто кулоновой кривой (пунктир) с асимптотой потенциальной кривой $H + H$ лежит при $1,1\text{\AA}$, т. е. в той области, где потенциальная кривая притяжения $H + H$ лежит значительно ниже асимптоты. На этом расстоянии ионы нельзя уже, конечно, рассматривать, как точки, и мы должны принять во внимание отталкивание между ионами. Поэтому ионная кривая имеет минимум, лежащий над асимптотой кривой $H + H$ (в действительности гораздо выше асимптоты), вследствие чего ионное состояние не может предста-

влять собой нормальное состояние. Подобно другим элементарным молекулам, H_2 является типичной атомной молекулой. Имеются, однако, два возбужденных состояния H_2 , которые известны, как ионные состояния.

В случае $NaCl$ мы имеем совершенно другие соотношения. При больших междядерных расстояниях состояние $Na^+ + Cl^-$ лежит только на $5,14 - 3,75 = 1,39$ V выше состояния $Na + Cl$, и ионная кривая пересекает асимптоту атомной кривой уже при $10,5 \text{ \AA}$. При этом междядерном расстоянии атомная кривая все еще горизонтальна, а ионная кривая еще не отклоняется от чисто кулоновой кривой (6.17). Поэтому при меньших расстояниях, соответствующих устойчивой молекуле, ионная кривая лежит ниже атомной кривой (см. фиг. 151). В соответствии с этим молекула $NaCl$ представляет собой ионную молекулу. То же самое имеет место и в случае всех остальных щелочногалогидных соединений.

Очевидно, что все зависит от разности $I(A) - E(B)$. Если эта разность мала, то мы имеем ионную молекулу; если она велика, то мы имеем атомную молекулу. Это чисто качественное правило можно также частично выразить и количественно, если считать, что нам известны радиусы ионов или междядерное расстояние для молекулы в нормальном состоянии.

Если пересечение кулоновой кривой (6.17) с асимптотой атомной кривой (нормальные атомы) лежит при междядерном расстоянии, не превышающем сумму радиусов ионов или не превышающем увеличенное в полтора раза междядерное расстояние в нормальной молекуле, то мы можем с уверенностью сказать, что мы имеем атомную молекулу (см. вышеприведенный пример). Если же точка пересечения лежит при междядерном расстоянии, которое, скажем, в полтора раза больше суммы радиусов ионов или в два раза больше междядерного расстояния в нормальном состоянии, то мы можем быть уверены, что имеем ионную молекулу. Так как потенциальная кривая атомного состояния приближается к своей асимптоте экспоненциально, то при $2r_0$ она лежит уже совсем близко к асимптоте. Когда пересечение с ионной кривой имеет место при междядерном расстоянии, превышающем $2r_0$, ионная кривая будет соответствовать нормальному состоянию.

Согласно вышеприведенному грубому правилу, нельзя получить определенного решения, если точка пересечения лежит между $1,5r_0$ и $2r_0$. Эта неопределенность имеет также и теоретическое основание (см. ниже). Однако в большинстве наблюдающихся на практике случаев точка пересечения лежит при таком значении r , которое на основании вышеприведенного правила допускает определенное решение.

Рассмотрим еще один пример, а именно молекулу HCl , которая с химической точки зрения в нормальном состоянии может иметь ионную связь, так как HCl диссоциирует на ионы в растворе. Для HCl разность $I(A) - E(B) = 9,83$ V. Мы можем отсюда заключить (качественно), что мы, по всей вероятности, имеем дело с атомной молекулой. Определение пересечения кулоновой кривой с асимптотой потенциальной кривой нормальных атомов дает, согласно (6.17), $r = 1,45 \text{ \AA}$. Радиус иона Cl^- равен $1,8 \text{ \AA}$, а междядерное расстояние в HCl равно $1,27 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что HCl в газообразном состоянии представляет собой атомную молекулу. То же самое справедливо для остальных галогеноводородных соединений.

Переходные случаи. Для всех известных до сих пор двухатомных молекул, за одним исключением (CsF), электронное сродство одного атома меньше, чем ионизационный потенциал другого атома. Поэтому ионное состояние может быть нормальным состоянием рассматриваемой молекулы, т. е. молекула может быть ионной молекулой, только если

ионная кривая пересекает атомную кривую. Однако мы знаем (см. стр. 220), что такие пересечения, строго говоря, могут иметь место только тогда, когда пересекающиеся термы являются термами разного рода. В действительности же ионные состояния являются состояниями того же рода (обычно $^1\Sigma$), как одно из состояний, получающихся из нормальных атомов, или, если это не так, то как одно из молекулярных состояний, получающихся из возбужденного состояния атомов, которое для больших r лежит все же ниже ионного состояния. Вследствие этого пересечение атомной и ионной кривых никогда не имеет места (см. пунктирные кривые на фиг. 151,б). Поэтому нормальное состояние молекулы, строго говоря, всегда приводит к нейтральным атомам, и, таким образом, все молекулы в точном смысле слова являются атомными молекулами (кроме CsF).

Когда точка пересечения соответствует междуядерному расстоянию, при котором атомная кривая почти не отклоняется от асимптоты [как это имеет место в случае NaCl (см. фиг. 151) и многих других молекул], то взаимодействие состояний так мало, что отклонение от „первоначального“ хода имеется только в непосредственной близости от точки пересечения (см. Лондон [456]), так как при таких больших расстояниях два атома или иона все еще можно приближенно рассматривать как отдельные системы. Если имеет место переход от атомного состояния к ионному, то электрон должен перейти от одного атома к другому. При больших междуядерных расстояниях этот переход может осуществиться только при чрезвычайно остром резонансе между двумя состояниями, т. е. только в непосредственной близости от точки пересечения. Поэтому даже при очень малом расстоянии от точки пересечения потенциальные кривые идут так, как если бы они действительно пересекались. Вследствие этого при малых междуядерных расстояниях свойства нижнего состояния (собственные функции, поведение колебательных квантов и т. д.) точно такие же, какими они были бы для ионного состояния. В таких случаях мы будем правы, если будем считать рассматриваемую молекулу ионной молекулой.

Чем больше сдвигается точка пересечения в сторону меньших значений r , тем сильнее взаимодействие двух состояний и тем значительнее отодвинуты две кривые одна от другой. Наконец, мы достигнем такой точки, при которой едва ли будет смысл говорить, что „первоначально“, т. е. в нулевом приближении, имело место пересечение ионной и атомной кривых и что поэтому молекула представляет собой ионную молекулу. Наоборот, скорее следует считать, что мы имеем дело с атомной молекулой, т. е., другими словами, надо исходить из другого нулевого приближения.

Из предыдущих рассуждений видно, что нельзя провести строгой линии раздела между атомными и ионными молекулами. Однако такие случаи, при которых мы можем с равным правом считать молекулу атомной или ионной, встречаются относительно редко.

В переходных случаях, а также в случае атомных молекул ионное состояние (если оно лежит не слишком высоко) влияет на нормальное состояние. Оно вызывает сдвиг нормального состояния вниз и в то же самое время вносит изменение в его собственную функцию (см. стр. 216 и далее). Можно поэтому сказать, что молекула как бы является до некоторой степени ионной молекулой. Эти соотношения были впервые рассмотрены Паулингом [554] (см. также [49a]).

Мэлликен [520] ввел понятие ионности для той части собственной функции данного электронного состояния, которая обусловлена ионными состояниями. Ионность нормальных состояний щелочногалогенидных молекул практически равна 100%, тогда как в случае H_2 , HCl и других подобных молекул она очень мала. Все полярные молекулы (т. е. молекулы, дипольный момент которых отличен от нуля) имеют в нормальном состоянии ионность, отличную от нуля; однако молекула в состоянии с большой ионностью не обязательно должна иметь дипольный момент. Например, в ионных состояниях таких молекул, как H_2 , полярность (дипольный момент) отсутствует вследствие непрерывного обмена между H^+H^- и H^-H^+ .

с) Связь Ван-дер-Ваальса *(сила притяжения)*

Если между двумя атомами (например, между двумя атомами инертного газа) не имеется валентной связи гомеополярного или гетерополярного характера, то между ними все же имеется очень слабое притяжение, которым объясняются отклонения поведения газа от законов идеального газа и сжижение газов при достаточно низких температурах. Эти отклонения от законов идеального газа учитываются в хорошо известном уравнении Ван-дер-Ваальса, и поэтому сила притяжения, о которой идет речь, называется силой Ван-дер-Ваальса. В соответствии с этим, мы говорим также о связи Ван-дер-Ваальса и о молекулах Ван-дер-Ваальса.

Лондон [454], [455] рассмотрел эти силы на основе квантовой механики и показал, что они объясняются (например, для случая $He + He$)

возмущением нормального состояния, соответствующего отталкиванию, более высокими электронными состояниями системы. Он показал, что это возмущение междядерных расстояний приводит к потенциальной энергии, уменьшающейся с уменьшением r , как $-1/r^6$ ¹⁾. При меньших расстояниях, естественно, имеет место сильное отталкивание атомов с нулевой валентностью (см. выше), вследствие чего при относительно большом междядерном расстоянии получается лишь очень неглубокий минимум (ср. потенциальные кривые на фиг. 152, б и в). Лондон назвал эти силы притяжения дисперсионными силами, потому что они обусловлены тем же действием высоких энергетических состояний, что и дисперсия света.²⁾

Лондоновские дисперсионные силы существуют для каждого молекулярного состояния. Однако эти силы, вообще говоря, перекрываются силами валентности. Они становятся заметными только тогда, когда силы валентности или очень слабы, или равны нулю, т. е. при больших междядерных расстояниях. Дисперсионными силами объясняется, например, тот факт, что два атома Н с параллельными спинами или два атома Не, которые при малых междядерных расстояниях очень сильно отталкиваются между собой благодаря силам валентности, при больших междядерных расстояниях слабо притягиваются между собой. Однако в случае $\text{He} + \text{He}$ минимум потенциала, соответствующий этому притяжению, лежит только на $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ ниже асимптоты [549a].

Можно попытаться приписать связь между нормальным щелочноземельным атомом и атомом Н или атомом галогена также силам Ван-дер-Ваальса. Как мы видели выше, согласно элементарной теории Гайтлера-Лондона, связь в этом случае отсутствует, и наблюдаемую в действительности связь можно объяснить влиянием более высоких электронных состояний, т. е. тем же влиянием, каким вызывается эффект дисперсии. Однако в действительности вычисления Лондона справедливы только в том случае, когда состояние более высоких электронных состояний от нормального состояния велико. Тогда силы дисперсии объясняются более или менее одинаковым влиянием большого числа более высоких состояний, а относительно большая прочность связи таких молекул, как BeH , MgF и т. е. объясняется взаимодействием нормального состояния с одним относительно низко лежащим возбужденным состоянием. Закон $1/r^6$ в этом случае не имеет места. Поэтому следует ограничить применение термина „связь Ван-дер-Ваальса“ теми случаями, когда возбужденные состояния рассматриваемых атомов лежат очень высоко или же не могут дать валентной связи. Следовательно, существуют такие молекулы или молекулярные состояния, в случае которых нельзя говорить о валентной связи даже в более высоком приближении; например, $\text{He} + \text{He}$ в нормальном состоянии; $\text{H} + \text{H}$ и $\text{Na} + \text{Na}$ в состоянии $^3\Sigma$, соответствующем отталкиванию; $\text{Ag} + \text{Hg}$ и др. В случае $\text{Ag} + \text{Hg}$ имеется, например, относительно низко лежащее состояние разделенных атомов [$\text{Ag}(^1S) + \text{Hg}(^3P)$]. Оно не дает, однако, сильной связи и поэтому оказывает лишь незначительное влияние на нормальное состояние в отличие, например, от $\text{Be} + \text{H}$ (см. стр. 262 и далее).

¹⁾ Описание эксперимента, подтверждающего это соотношение, дано на стр. 286 и далее.

²⁾ При взаимодействии насыщенных молекул к эффекту дисперсии прибавляются эффект ориентации и эффект индукции (первый только для дипольных молекул), причем оба эти эффекта вызывают добавочное притяжение Ван-дер-Ваальса.

СПЛОШНЫЕ И ДИФFUЗНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ; ДИССОЦИАЦИЯ И ПРЕДИССОЦИАЦИЯ

1. СПЛОШНЫЕ СПЕКТРЫ И ГРАНИЦЫ СХОЖДЕНИЯ ПОЛОС; ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Иногда, кроме дискретных молекулярных спектров поглощения и испускания, наблюдаются также сплошные молекулярные спектры (см. гл. II). Такие спектры возникают в результате переходов между двумя состояниями, из которых, по крайней мере, одно может иметь непрерывный ряд значений энергии.

Для любой атомной системы непрерывный ряд термов всегда соответствует аperiodическим движениям, когда отдельные части системы сближаются между собой или разъединяются с относительной кинетической энергией, не равной нулю даже на бесконечности (см. гл. I, стр. 18). В случае атомов сплошной спектр термов примыкает к каждой серии электронных состояний и соответствует удалению электрона (ионизации) с большей или меньшей относительной кинетической энергией или же соответствует, наоборот, присоединению электрона к соответствующему иону (рекомбинация). Согласно старой теории Бора, соответствующие орбиты имеют форму гиперболы. Согласно волновой механике, соответствующие волновые функции представляют собой расходящиеся и сходящиеся сферические волны.

В случае молекул также возможны такие сплошные спектры термов, соответствующие ионизации. Однако здесь, кроме того, наблюдаются сплошные спектры термов, которые соответствуют расщеплению молекулы на атомные компоненты (нормальные или возбужденные атомы или положительные и отрицательные ионы), т. е. соответствуют диссоциации. Как мы уже видели (гл. III), эти спектры примыкают к сериям колебательных уровней каждого электронного состояния, а также возникают в тех случаях, когда рассматриваемое электронное состояние совсем не имеет дискретных колебательных уровней (неустойчивое состояние).

Исследования сплошных спектров, как впервые показал Франк, дают возможность сделать важные выводы относительно процессов диссоциации и теплот диссоциации молекул.

а) Поглощение

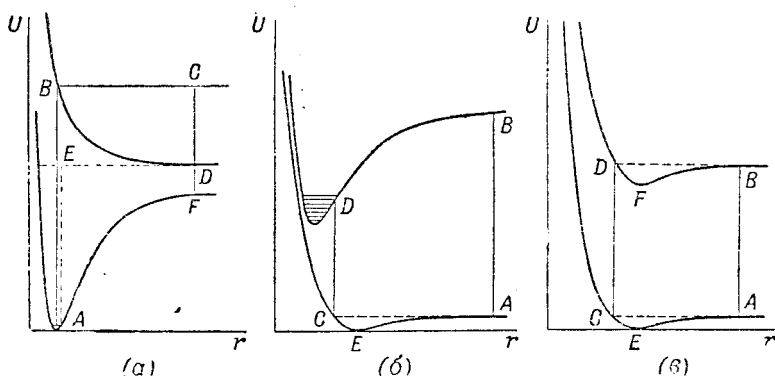
До настоящего времени только в двух случаях, а именно в случае O_2 [571] и в случае N_2 [722], удалось идентифицировать сплошной спектр, примыкающий к ридберговской серии полос (или систем полос) и соответствующий ионизации (спектр ионизации). В вышеупомянутых случаях этот спектр связан с образованием O_2^+ и N_2^+ , соответственно. Граница сплошного спектра со стороны больших длин волн, т. е. граница сходимости серии Ридберга, дает точное значение одного из ионизационных потенциалов молекулы. Мы говорим *одного* из ионизационных потенциалов, так как наблюдаемая граница не обязательно соответствует переходу в нормальное состояние иона. Она может также соответствовать ионизации, в результате которой ион оказывается в возбужденном состоянии.

В соответствии с величиной ионизационного потенциала большинства молекул эти спектры поглощения лежат в далеком ультрафиолете (ниже $1000 \text{ \AA}$).

Сплошные спектры поглощения, соответствующие диссоциации, наблюдаются гораздо чаще, чем ионизационные сплошные спектры, так как они, подобно дискретным системам полос, возникают в результате переходов между двумя электронными состояниями и поэтому могут лежать в видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра.

Возможны три случая сплошных спектров диссоциации: сплошные спектры, для которых непрерывным является верхнее состояние, спектры, для которых непрерывным является нижнее состояние, и спектры, для которых непрерывными являются как нижнее, так и верхнее состояния.

Непрерывное верхнее состояние. Наиболее важным из вышеупомянутых случаев является тот, когда имеет место переход из устойчивого



Фиг. 152. Потенциальные кривые, поясняющие сплошные спектры поглощения.

Нижняя кривая на фиг. 152, б и обе кривые на фиг. 152, а, соответствующие притяжению Вая-дер-Ваальса, в действительности идут гораздо ближе к горизонтали, чем это изображено на графике.

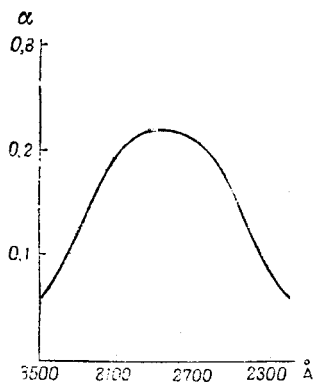
нижнего состояния в непрерывное верхнее состояние. В этом случае поглощение кванта света в области сплошного спектра приводит к диссоциации рассматриваемой молекулы (фотодиссоциация).

Если верхнее электронное состояние имеет дискретные колебательные уровни, то к серии сходящихся полос может присоединиться сплошной спектр. С другой стороны, сплошной спектр может появиться и без этих сопровождающих его полос. Это имеет место тогда, когда потенциальная кривая возбужденного состояния не имеет минимума (фиг. 152, а) или когда этот минимум лежит при междядерном расстоянии, значительно большем, чем междядерное расстояние, соответствующее нормальному состоянию (см. ниже).

Спектр поглощения J_2 в видимой области спектра, приведенный на фиг. 15 (см. стр. 37), может служить примером первого случая (схождение полос с примыкающим сплошным спектром). На связь этого спектра с фотодиссоциацией молекулы J_2 впервые обратили внимание Франк и его сотрудники [229]. Спектры этого типа были обнаружены также в случае Br_2 [246], O_2 [440] и некоторых других молекул. Граница схождения полос (начало континуума), которую можно измерить в этих случаях с большой точностью, дает точное положение асимптоты потенциальной кривой верхнего состояния. Эта асимптота называется также границей диссоциации. В случае J_2 (и других галогенных молекул) на границе схождения проис-

ходит диссоциация (см. раздел 3) на нормальный атом в состоянии $^2P_{3/2}$ и на атом, находящийся в возбужденном метастабильном состоянии $^2P_{1/2}$; таким образом, асимптота потенциальной кривой верхнего состояния не совпадает с асимптотой потенциальной кривой нормального состояния (ср. фиг 83, е).

Тот факт, что поглощение в непрерывной области спектра действительно соответствует диссоциации на отдельные атомы, был подтвержден рядом экспериментов, главным образом с легко доступным для наблюдения непрерывным спектром поглощения молекулы J_2 . Даймонд [196] показал, что при освещении светом в непрерывной области спектра флюоресценция не возникает, тогда как при освещении газа в области дискретного



Фиг. 153. Кривая поглощения F_2 [689].

показана зависимость коэффициента поглощения F_2 от длины волны. Мы видим, что при переходе от больших длин волн к меньшим поглощение сначала увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается. Протяженность континуума зависит от толщины поглощающего слоя.

Спектр поглощения Cl_2 можно рассматривать как переходный случай, поскольку для тонких и средних слоев поглощающего газа наблюдается только непрерывное поглощение, тогда как для более толстых слоев наблюдается серия сходящихся полос у длинноволновой границы сплошного спектра. Этот переходный случай особенно ясно показывает, что чистый сплошной спектр, без примыкающей к нему серии полос, представляет собой электронный переход того же типа, что и дискретные спектры поглощения, с той разницей, что верхнее состояние является неустойчивым (непрерывным). Существование сплошных спектров показывает в то же самое время, что неустойчивые молекулярные состояния так же реальны, как и устойчивые.

Длинноволновая граница сплошного спектра теоретически определяется высотой асимптоты потенциальной кривой верхнего состояния над нормальным состоянием (AE на фиг. 152, а), определяющей также и границу схождения полос в том случае, когда наряду с континуумом наблюдаются также и дискретные полосы. Однако длина волны, соответствующая наблюдаемой длинноволновой границе сплошного спектра, часто значительно меньше, чем длина волны, соответствующая теоретической границе. Принцип Франка-Кондона дает объяснение этому явлению, так же как и приближенный ход интенсивности с изменением длины волны.

Согласно принципу Франка-Кондона, наиболее вероятным переходом при поглощении света является переход, происходящий вверх по вертикали

полосатого спектра имеет место интенсивная флюоресценция. Тэрнер [669] непосредственно установил наличие диссоциации следующим путем: он нашел, что при освещении J_2 светом в области непрерывного молекулярного поглощения газ поглощает ультрафиолетовые атомные линии иода, показав, таким образом, присутствие атомов J . Рабинович и Вуд [573] определили, измеряя интенсивность молекулярного поглощения, уменьшение числа молекул, связанное с диссоциацией некоторых молекул. Наконец, Зенфтлебен и Джермер [628] показали, что теплопроводность газа изменяется в результате диссоциации некоторой части молекул.

Спектры поглощения F_2 [689] и галоидоводородов [263], [264] являются примером того случая, когда наблюдается только континуум, без примыкающей к нему серии полос. На фиг. 153

от минимума нижней потенциальной кривой (AB на фиг. 152, a). Этот переход дает максимум интенсивности, который, вообще говоря, соответствует значительно более коротким длинам волн, чем теоретическая граница, если верхнее состояние представляет собой состояние отталкивания. Это означает, что в максимуме поглощения два атома отделяются один от другого со значительной кинетической энергией (соответствующей CD на фиг. 152, a). Чем меньше наклон кривой отталкивания, тем быстрее падает интенсивность с каждой стороны максимума. В случае кривой отталкивания, подобной той, которая приведена на фиг. 152, a , переход в области длин волн, близких к теоретической длинноволновой границе, соответствовал бы очень большому изменению междядерного расстояния (AD). Вследствие этого такой переход практически не имеет места. Сплошной спектр начинается со значительно меньшей длины волны и не имеет резкой границы. Теоретическую длинноволновую границу можно наблюдать только в таком случае, который изображен на фиг. 83, $в$, когда наблюдается также и схождение полос, или же тогда, когда кривая отталкивания идет почти параллельно оси абсцисс до относительно малых междядерных расстояний. В последнем случае мы имеем довольно узкий сплошной спектр, который может иметь вид диффузной полосы или даже диффузной линии (см. также раздел 2).

Хогнесс и Франк [324] дали непосредственное доказательство того, что атомы, возникающие при диссоциации молекул в области сплошного спектра, имеют большую относительную скорость. Они измерили ширину атомных линий Na , испускаемых при фотодиссоциации пара NaJ [$NaJ \rightarrow Na^*(^2P) + J$]. Возбуждаемые таким путем D -линии натрия имеют аномально большую ширину, которая объясняется эффектом Доплера, т. е. движением атомов, разлетающихся при диссоциации молекулы в разные стороны с большой скоростью. Как и следует ожидать, ширина линии оказывается тем больше, чем короче длина волны вызывающего диссоциацию излучения.

При количественном теоретическом определении распределения интенсивности мы должны принять во внимание форму собственных функций в верхнем и нижнем состояниях. Согласно квантовомеханической формулировке принципа Франка-Кондона [см. гл. IV, раздел 4 и формулу (1.18)], интенсивность полосы данного электронного перехода в спектре поглощения пропорциональна величине

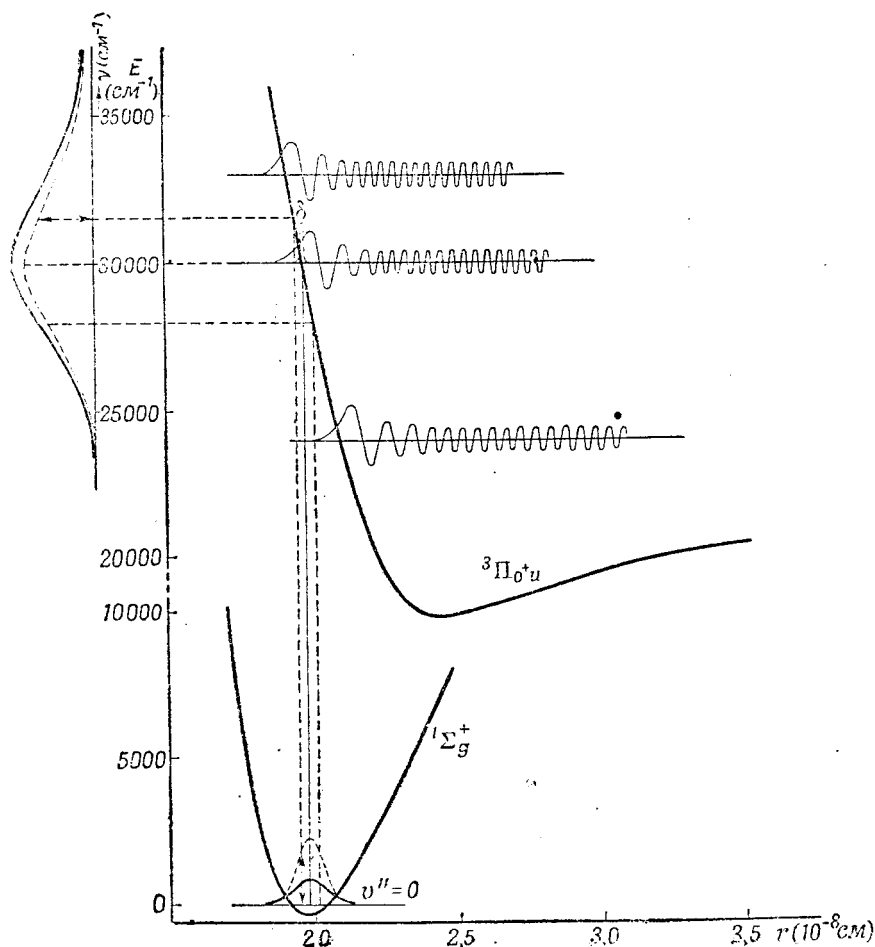
$$\nu \left[\int \psi_{\nu'} \psi_{\nu''} dr \right]^2, \quad (7.1)$$

где $\psi_{\nu'}$ и $\psi_{\nu''}$ — колебательные собственные функции верхнего и нижнего состояний.

Можно показать, что то же самое выражение справедливо и в случае сплошного спектра, если мы отнесем интенсивность сплошного спектра в каждой точке к одному и тому же интервалу волновых чисел. Чтобы определить величину интеграла, мы должны знать не только колебательную собственную функцию устойчивого состояния (см. фиг. 41 и 47), но также и „колебательную“ собственную функцию неустойчивого состояния.

На фиг. 154 приведены полученные теоретически собственные функции движения ядер для трех различных значений энергии верхнего состояния молекулы Cl_2 , связанного с непрерывным поглощением света. На некотором расстоянии от классической точки поворота движения мы имеем простую синусоидальную волну с постоянной амплитудой, причем длина волны тем меньше, чем выше лежит энергия над асимптотой потенциальной кривой [согласно соотношению де-Бройля (1.10)]. Вблизи классической точки поворота амплитуда и длина волны становятся все больше, и прямо над точкой поворота имеется широкий максимум, за которым следует экспоненциальное падение в направлении малых значений r . Этот максимум находится в соответствии с тем фактом, что, согласно классической теории, атомы остаются вблизи точки поворота более долгое время, чем на некотором расстоянии от нее. Колебательные собственные функции, входящие в выражение интеграла $\int \psi_{\nu'} \psi_{\nu''} dr$, относятся одна — к собственной функции устойчивого состояния, а другая — к собственной функции устойчивого состояния. В случае поглощения при низких температурах колебательная собственная функция нормального состояния ($\nu'' = 0$) представляет собой простую колоколообразную кривую, изображенную

на нижней части фиг. 154. Интеграл, очевидно, имеет максимальное значение тогда, когда широкий максимум функции отталкивания лежит приблизительно над максимумом этой кривой. Пример, приближающийся к такому случаю, представляет собой собственная функция отталкивания, изображенная на фиг. 154 при $30\,000\text{ см}^{-1}$. Однако благодаря



Фиг. 154. Потенциальные кривые и собственные функции отталкивания в случае Cl_2 [259].

Шкала ординат в см^{-1} относится как к потенциальным кривым (жирные линии), так и к распределению интенсивности в сплошном спектре, изображенному слева; эта шкала не имеет, конечно, никакого отношения к графикам собственных функций (тонкие линии). Абсциссы одни и те же как для потенциальных кривых, так и для собственных функций. Пунктирную кривую, обозначенную посредством v'' , следует считать бесконечно узкой и бесконечно высокой, так что, ограничиваемая ею площадь равна единице. „Отражение“ кривой $\psi_{v''}$ для нижнего состояния $v'' = 0$ (нижняя пунктирная кривая) в верхней потенциальной кривой отмечено пунктирными указательными линиями. Верхняя потенциальная кривая изображена в предположении, что дискретные полосы поглощения Cl_2 в видимой области спектра имеют то же самое верхнее электронное состояние, что и сплошной спектр ($3\Pi_0^+u$). Однако, согласно более поздним исследованиям Эйкена и Бэйлиса [60a], сплошной спектр объясняется, главным образом, другим электронным переходом ($1\Pi_{1u} \rightarrow 1\Sigma_g^+$).

коэффициенту γ в (7.1) значение энергии, при котором имеет место максимум интеграла перекрывания, не совпадает точно с тем значением энергии, при котором имеет место максимум интенсивности. Максимум интенсивности немного смещен в сторону меньших длин волн. Точное распределение интенсивности во всем сплошном спектре можно получить, определив (7.1) для различных энергий в состоянии отталкивания. Для Cl_2 , например, было получено таким путем превосходное согласие теории с экспериментом

[259]. До сих пор эта утомительная процедура применялась лишь в очень немногих случаях [162]¹⁾.

Обычно при вычислении распределения интенсивности в сплошных спектрах пользуются следующим приближением, данным впервые Винансом и Штюкельбергом [717]: собственная функция отталкивания заменяется так называемой δ -функцией, которая отлична от нуля только в классических точках поворота (пунктирная кривая, обозначенная буквой δ , на фиг. 154). Может показаться, что это приближение является слишком грубым для собственной функции отталкивания. Однако Кулидж, Джемс и Презент [162] показали, что в действительности получаемые результаты лишь очень незначительно отклоняются от тех, которые дают точные вычисления.

Теоретическое распределение интенсивности, полученное с помощью этого приема, представлено графически на фиг. 154 для случая спектра поглощения Cl_2 . Благодаря принятой форме собственной функции отталкивания при интегрировании (7.1) играет роль только значение ψ_v'' в точке, расположенной непосредственно под классической точкой поворота, соответствующей данной энергии неустойчивого состояния. Поэтому интенсивность просто пропорциональна $\psi_v''^2$, где ψ_v'' надо взять для того значения v , которое соответствует рассматриваемому v . Поэтому, чтобы получить теоретическое распределение интенсивности (проведенная сплошной линией кривая в левой части фиг. 154), мы должны просто "отразить" функцию $\psi_v''^2$ (т. е. распределение плотности вероятности в нижнем состоянии; см. фиг. 154) в потенциальной кривой отталкивания (получив пунктирную кривую слева на фиг. 154) и затем умножить ее на v . Обратно, мы можем, очевидно, воспользоваться наблюдаемым распределением интенсивности, чтобы определить ход той части потенциальной кривой, которая соответствует отталкиванию (см. также Бэйлис [82]).

Из вышеприведенных рассуждений можно непосредственно видеть, что сплошной спектр, соответствующий переходам из нижнего колебательного состояния $v'' = 1$, должен иметь два максимума интенсивности (вместо одного при $v'' = 0$), так как кривая распределения плотности вероятности имеет два максимума (см. фиг. 41). В случае сплошного спектра, соответствующего переходам из состояния $v'' = 2$, следует, соответственно, ожидать трех максимумов, средний из которых не имеет аналога в элементарном классическом описании спектра. Подобным же образом будет обстоять дело при переходах из состояния $v'' = 3$ и т. д. Однако в действительности в сплошном спектре поглощения наблюдается лишь один максимум, так как большинство молекул находится всегда в состоянии $v'' = 0$ и максимумы, соответствующие $v'' = 1, 2, \dots$, отдельно не появляются, а дают, самое большее, расширение максимума, соответствующего $v'' = 0$ ²⁾. Однако, очевидно, что при повышении температуры высота центрального максимума сплошного спектра поглощения должна уменьшаться, тогда как интенсивность краев увеличивается. Это явление было исследовано с количественной точки зрения и подтверждено для случая Cl_2 Джобсоном и Бэйлисом [256].

Непрерывное нижнее состояние или непрерывные верхнее и нижнее состояния. Случай, когда нижнее состояние или же и нижнее и верхнее состояния наблюдаемого непрерывного спектра поглощения принадлежат к непрерывной области спектра термов, наблюдается у одноатомных газов (пары металлов и инертные газы). Потенциальные кривые для этих двух случаев приведены на фиг. 152, б и в.

В этих случаях в нормальном состоянии между двумя атомами, кроме сил отталкивания, которые начинают играть роль при малых расстояниях, действуют только силы Ван-дер-Ваальса. Последние обуславливают очень плоский минимум на потенциальной кривой при довольно больших меядерных расстояниях (см. гл. VI, раздел 4).

При не слишком низких температурах ($kT \gtrsim$ теплоты диссоциации) и при низких давлениях большинство молекул диссоциирует, так как

¹⁾ Теоретическому вычислению распределения интенсивности в сплошных спектрах поглощения различных молекул, в частности, посвящен ряд работ Мэлликена [863] и [864]. (Прим. ред.)

²⁾ Следует заметить, что теоретическая граница сплошного спектра, соответствующего состоянию $v'' = 1$, лежит на величину $\Delta G_{1/2}''$ дальше в сторону больших длин волн, чем теоретическая граница, соответствующая $v'' = 0$. Поэтому может случиться, что сплошной спектр поглощения при более высоких температурах или чрезвычайно толстых слоях будет простирается за теоретическую длинноволновую границу, соответствующую $v'' = 0$, в сторону больших длин волн. Это является еще одной причиной нерезкости длинноволновой границы сплошного спектра, не примыкающего к серии полос.

тепловых столкновений оказывается достаточно, чтобы выбить молекулы из плоского минимума потенциальной кривой, т. е. мы имеем одноатомный газ. Тогда спектр поглощения состоит только из атомных линий ($A \rightarrow B$ и переходы на более высокие уровни), которые соответствуют разностям между асимптотами потенциальных кривых.

Однако при достаточно высоком давлении атомы сравнительно чаще находятся в состоянии столкновения (называемом иногда состоянием квази-молекулы). Это означает, что потенциальная энергия в этом случае отлична от потенциальной энергии отдельных атомов. Если во время столкновения имеет место поглощение, то будут поглощаться не те частоты, как в случае, когда атомы находятся далеко один от другого. Мы можем в этом убедиться непосредственно из рассмотрения фиг. 152, *б* и *в*, если примем во внимание, что, согласно принципу Франка-Кондона, переходы происходят главным образом по вертикали снизу вверх. Кинетическая и потенциальная энергии сталкивающихся атомов могут принимать любые значения в некотором интервале, вследствие чего и возникает сплошной спектр поглощения.

Рассмотрим, прежде всего, случай центрального или почти центрального столкновения атомов. В этом случае точка поворота движения дается точкой пересечения горизонтальной прямой, соответствующей полной энергии системы, с потенциальной кривой (например, точка *С* на фиг. 152, *б* и *в*). Так как атомы остаются вблизи точки поворота относительно более долгое время, то переход (поглощение) происходит главным образом при этом положении и преимущественно направлен вертикально вверх.

В том случае, когда верхнее состояние устойчиво (фиг. 153, *б*), происходит переход на один из дискретных колебательных уровней верхнего состояния. Однако столкновение может иметь место с большей или меньшей кинетической энергией (что соответствует различным высотам точки *С* на фиг. 152, *б* и *в*), и поэтому мы получаем сплошной спектр поглощения для каждого данного верхнего состояния. Различные континуумы накладываются один на другой и дают один общий сплошной спектр, возможно, с флюктуациями интенсивности (см. раздел 2). Этот сплошной спектр расположен с длинноволновой стороны рассматриваемой атомной линии. Он или непосредственно примыкает к атомной линии, или же лежит на некотором расстоянии от нее, в зависимости от формы верхней потенциальной кривой. Область наибольших длин волн сплошного спектра будет поглощаться теми атомами в состоянии столкновения, которые сталкиваются с наибольшей кинетической энергией. Чем выше температура, тем больше кинетическая энергия. Нужно поэтому ожидать, что протяженность и интенсивность длинноволновой части волн сплошного спектра будут сильно зависеть от температуры.

Если верхнее состояние представляет собой состояние отталкивания, то соответствующий сплошной спектр (переходы $C \rightarrow D$ на фиг. 152, *в*) будет иметь, вообще говоря, гораздо меньшую протяженность, чем в том случае, когда верхнее состояние устойчиво. Сплошной спектр непосредственно примыкает к атомной линии и простирается в сторону больших или меньших длин волн в зависимости от того, как расположена верхняя потенциальная кривая относительно нижней. Если в одном каком-либо месте потенциальные кривые максимально удалены одна от другой, то образуется коротковолновая граница сплошного спектра.

Такие сплошные спектры как для устойчивых, так и для неустойчивых состояний, действительно, наблюдались и подробно исследовались, особенно для паров Cd , Zn и Hg [716], [649], [218], [42]. В спектрах поглощения при высоких давлениях к резонансным линиям $^3P-^1S$ и $^1P-^1S$ этих атомов со стороны больших длин волн примыкают сплошные спектры,

имеющие большую протяженность. Эти спектры соответствуют переходам из неустойчивого нормального состояния (два нормальных атома 1S в состоянии столкновения) к устойчивому молекулярному состоянию, получающемуся из возбужденного атома 3P или 1P и нормального атома 1S . Кун и Фрейденберг [434] показали для случая Hg, что интенсивность этих сплошных спектров растет пропорционально квадрату давления, как это и должно иметь место согласно вышеприведенным рассуждениям, так как число атомов в состоянии столкновения растет пропорционально квадрату давления. Они также исследовали зависимость длинноволнового участка спектра от температуры. Кроме того, при высоких давлениях были найдены узкие участки сплошного спектра, примыкающие к некоторым атомным линиям, как следовало бы ожидать, если и верхнее и нижнее состояния неустойчивы. В данном случае наблюдалась также коротковолновая граница сплошного спектра. Такие сплошные спектры наблюдались также вблизи линий Hg в смесях Hg с инертными газами при низком парциальном давлении Hg и высоком давлении инертного газа [537]. Эти спектры соответствуют столкновениям между атомами Hg и атомами инертного газа.

Так как во многих случаях из данной комбинации возбужденных состояний отдельных атомов получается несколько молекулярных состояний (см. гл. VI, раздел 1), то одной атомной линии может иногда соответствовать несколько различных континуумов [42]. Например, для резонансной линии $^1P - ^1S$ (и, аналогично, для линии $^3P - ^1S$) молекул Hg наблюдались два континуума (один с флюктуациями интенсивности; см. выше), соответствующие возбужденным состояниям $^1\Pi_u$ и $^1\Sigma_u^+$ квази-молекулы (состояния $^1\Pi_g$ и $^1\Sigma_g^+$, которые также получаются из $^1P + ^1S$ (см. стр. 342), не могут комбинировать с нормальным состоянием).

Кроме того, во многих случаях необходимо учитывать тот факт, что принцип Франка-Кондона в его квантовомеханической формулировке справедлив только при том условии, что вероятность электронного перехода [т. е. R_e в (4.57) и (4.58)] есть постоянная, не зависящая от междядерного расстояния. Действительно, это условие обычно хорошо выполняется для дискретных электронных переходов, так как здесь приходится иметь дело лишь с очень небольшим интервалом междядерных расстояний. Однако при столкновениях атомов вышеупомянутое условие часто не выполняется, так как интервал междядерных расстояний очень велик. Поэтому распределение интенсивности нельзя получить описанным выше путем. В частности, может оказаться, что переход, являющийся запрещенным в отдельных атомах, становится допустимым, когда атомы приближаются друг к другу, так как начинают действовать правила отбора для молекул. Тогда наблюдается сплошной спектр без соответствующей ему атомной линии [222], [162].

Рассмотрим теперь случай нецентрального столкновения атомов. При нецентральных столкновениях атомы не так близко приближаются друг к другу и их относительная скорость на всем протяжении пути не равна нулю. Во многих случаях мы можем с достаточной степенью точности считать, что атомы просто пролетают один мимо другого. Таким образом, при применении принципа Франка-Кондона точка поворота уже теряет свое прежнее значение. Для каждого расстояния между ядрами может иметь место переход в верхнее состояние с почти одинаковой вероятностью. Поглощаемые частоты соответствуют расстоянию между двумя потенциальными кривыми для того значения r , при котором происходит квантовый переход, так как, согласно принципу Франка-Кондона, кинетическая энергия при электронном переходе практически не изменяется. Мы получаем поэтому сплошной спектр, соответствующий переходам, направленным вертикально вверх от каждой точки между A и E (см. фиг. 152, θ), и непосредственно примыкающий к атомной линии. Этот спектр простирается в сторону больших или меньших длин волн в зависимости от того, имеет ли потенциальная кривая более глубокий или более плоский минимум в верхнем состоянии, чем в нижнем. Гораздо

чаще имеет место первый случай (т. е. сплошной спектр простирается в сторону больших длин волн), так как возбужденные состояния обычно дают более сильную связь Ван-дер-Ваальса, чем нормальное состояние.

Распределение интенсивности в сплошном спектре, соответствующее нецентральному столкновению, можно легко найти, поскольку частота, с которой встречаются различные значения междоатомного расстояния, пропорциональна r^2 , а волновое число, соответствующее каждому r , можно взять из диаграммы потенциальных кривых. Согласно лондонской теории связи Ван-дер-Ваальса, потенциальная энергия для больших r пропорциональна $-1/r^6$, если не учитывать аддитивной константы. Если это имеет место как для верхнего, так и для нижнего состояния, то легко показать, что интенсивность сплошного спектра должна изменяться обратно пропорционально $(\Delta\nu)^{3/2}$, где $\Delta\nu$ — расстояние от атомной линии [430]. Сплошной спектр обычно простирается в сторону больших длин волн от атомной линии (см. выше), причем с возрастанием длины волны интенсивность его уменьшается. Когда из верхнего состояния атома получаются два или более молекулярных состояния, то сплошной спектр может лежать с каждой стороны линии.

Вытекающее из теории изменение интенсивности с $1/(\Delta\nu)^{3/2}$ было количественно подтверждено экспериментальными исследованиями расширения резонансных линий натрия при добавлении к натрию аргона [497] и линии ртути 2537 Å при добавлении к ртути аргона, при высоких давлениях Hg [431] (см. также [604 b]). Такое изменение интенсивности имеет место до расстояний порядка нескольких сотен см^{-1} от атомной линии. Таким путем в то же время доказывается правильность формулы Лондона для сил Ван-дер-Ваальса. Коэффициент пропорциональности имеет также правильный порядок величины.

Можно видеть, что вышеприведенные рассуждения дают также вполне удовлетворительное теоретическое объяснение расширения спектральных линий при высоком давлении, а также наблюдаемых нарушений симметрии¹⁾. Однако эти статистические рассуждения не объясняют малых расширений (меньших, чем $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$) и малых сдвигов максимумов линий ([435] и [480]). Для этих малых расширений (сдвигов), т. е. для малых отклонений потенциальной энергии от асимптоты (большие значения r), становится заметным тот факт, что принцип Франка-Кондона уже не соблюдается строго — при поглощении света могут иметь место малые изменения кинетической энергии. Здесь следует пользоваться комбинацией статистической теории с обычной теорией затухания столкновений [702], [435], [481], [341a].

В действительности, естественно, имеют место и центральные и нецентральные столкновения. Однако первые происходят реже, и поэтому неудивительно, что сплошные спектры, лежащие не особенно далеко от атомных линий, во многих случаях можно объяснить количественно нецентральными столкновениями. Центральными столкновениями объясняются только те сплошные спектры, которые лежат на большем расстоянии от рассматриваемой атомной линии, и в некоторых случаях также узкие коротковолновые участки сплошного спектра.

При достаточно низких температурах дискретные колебательные уровни в неглубоком минимуме потенциальной кривой нормального состояния (точка E на фиг. 152, б и в) также заняты. Переход с этих уровней на дискретные уровни верхнего состояния представляет собой переход между двумя устойчивыми состояниями и поэтому, строго говоря, не относится к области сплошных спектров. Однако ввиду того, что потенциальная кривая нижнего состояния не имеет глубокого минимума, колебательные уровни лежат так близко один к другому, что отдельные полосы результирующей системы часто не разрешены и вблизи соответствующей атомной линии наблюдается только один или несколько максимумов. Таково происхождение максимума вблизи 2540 Å, соответствующего линии Hg 2537 и представляющего собой переход между двумя соответствующими потенциальными минимумами ($E - F$ на фиг. 152, в). Интенсивность этой полосы является мерой концентрации молекул Hg_2 . Она уменьшается с уменьшением температуры. Путем точных измерений интенсивности этой полосы при различных температурах было найдено,

¹⁾ Связь между расширением линий и диаграммами потенциальных кривых была впервые установлена Яблонским [359].

что теплота диссоциации молекулы Hg_2 в нормальном состоянии равна приблизительно 1,8 ккал [431]¹). Следует отметить также наличие таких полос вблизи линии поглощения щелочных металлов [429]. Они соответствуют переходам между состояниями отталкивания, получающимися из рассматриваемых атомных состояний (щелочные атомы с параллельными спинами; см. стр. 406). Кроме того, такие полосы появляются также вблизи атомных линий в Hg при высоких давлениях добавленного инертного газа, причем оказывается, что атомы Hg и атомы инертного газа могут образовать слабо связанную молекулу Ван-дер-Ваальса [537], [431], [604].

Из вышесказанного следует, что изучение этих сплошных спектров имеет большое значение для более глубокого количественного понимания связи Ван-дер-Ваальса и, следовательно, сил, вызывающих конденсацию газов. Исследования в этой области только начались.

б) Испускание

Сплошные спектры испускания молекул возникают вследствие процесса, обратного процессу, дающему сплошной спектр поглощения. Сплошным спектрам ионизации соответствуют сплошные спектры испускания, возникающие в результате рекомбинации молекулярных ионов и электронов. Однако до сих пор эти спектры в случае молекул не наблюдались, тогда как спектры испускания, соответствующие другим сплошным спектрам поглощения, наоборот, наблюдались сравнительно часто.

Непрерывное верхнее состояние (образование молекулы при двойном соударении). Процессом, обратным процессу диссоциации устойчивой молекулы при поглощении света, является процесс рекомбинации двух атомов при двойном столкновении с испусканием света.

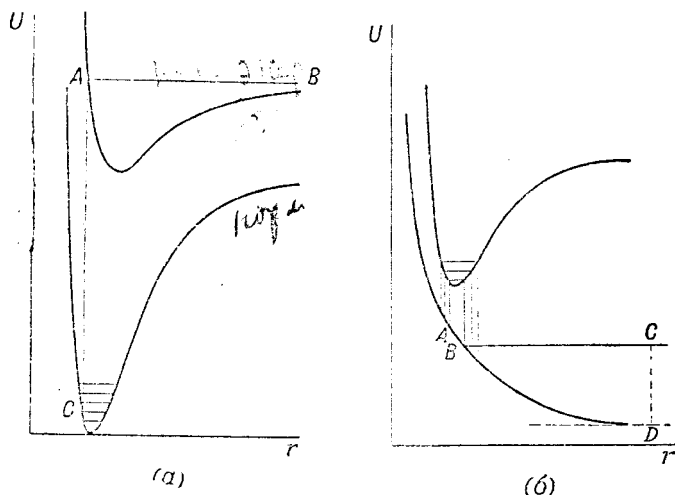
Рассмотрим два атома, приближающиеся один к другому таким образом, что зависимость их потенциальной энергии от междядерного расстояния определяется верхней потенциальной кривой на фиг. 155, а. Полная энергия двух атомов представлена горизонтальной линией. Относительная кинетическая энергия в каждой точке равна расстоянию этой линии от потенциальной кривой. В точке А кинетическая энергия полностью превращается в потенциальную. В классической теории эта точка является точкой поворота движения. После прохождения этой точки атомы проделывают этот же путь в противоположном направлении и разлетаются в разные стороны.

Рекомбинация атомов будет иметь место только при потере энергии в течение короткого времени столкновения (около 10^{-13} сек.). Это может произойти двумя путями: или путем столкновения с третьей частицей (рекомбинация при тройном столкновении), или же путем излучения энергии (рекомбинация при двойном столкновении). В последнем случае переход имеет место главным образом в классической точке поворота А (фиг. 155, а) на один из колебательных уровней нормального состояния, точка поворота которого лежит ниже точки А, приблизительно на одной с ней вертикали. Так как кинетическая энергия сталкивающихся атомов может иметь все возможные значения внутри некоторого энергетического интервала, то возникает сплошной спектр рекомбинации, соответствующий сплошному спектру диссоциации (см. выше). Эта рекомбинация при двойном столкновении представляет собой, однако, очень редкий процесс, так как среднее время, по истечении которого возбужденная молекула испускает квант (около 10^{-8} сек.), очень велико по сравнению с продолжитель-

¹) См. также табл. 36. (Прим. ред.)

ностью столкновения (10^{-13} сек.). Вследствие этого в смысле рекомбинации эффективной является только чрезвычайно малая доля двойных столкновений (примерно 10^{-5}).

Для такой рекомбинации с излучением необходимо, чтобы атомы приблизились один к другому, следуя потенциальной кривой возбужденного молекулярного состояния, комбинирующего с нормальным состоянием. Во многих случаях это возможно только тогда, когда один из атомов возбужден, как, например, для случая на фиг. 155, *а*, что ведет к дальнейшему уменьшению вероятности рекомбинации при двойном столкновении. Кроме того, нужно учесть, что только одно или несколько из раз-



Фиг. 155. Потенциальные кривые, поясняющие сплошные спектры испускания.

На фиг. 155, *б* *CD* представляет собой относительную кинетическую энергию двух атомов после перехода молекулы из верхнего состояния ($v=0$) в нижнее (*B*).

личных молекулярных состояний, возникающих из данной комбинации атомных термов, таковы, что может произойти переход на дискретный участок нормального состояния. Вероятность того, что эти молекулярные состояния возникнут при столкновении, пропорциональна их статистическим весам и, конечно, меньше единицы¹⁾.

Если два атома приближаются один к другому, следуя потенциальной кривой нормального состояния, то образование молекулы при столкновении двух тел практически невозможно, так как вероятность инфракрасного перехода, который привел бы к потере энергии, много меньше, чем для случая электронных переходов. В случае двух одинаковых ядер такая возможность вообще исключена²⁾.

С другой стороны, рекомбинация при тройном столкновении без излучения света представляет собой гораздо более частый процесс, особенно при высоких давлениях, так как число тройных столкновений растёт

¹⁾ Точный расчет вероятности процесса рекомбинации атомов с испусканием света был произведен Терениным и Прилежаевой [919] на основе принципа детального равновесия, примененного к процессу $AB + h\nu \rightleftharpoons A^* + B$. См. также [835], [836] и [837]. (Прим. ред.)

²⁾ Строго говоря, для одинаковых ядер возможен квадрупольный вращательно-колебательный спектр (см. стр. 305), но он в 10^8 раз слабее, чем обычные инфракрасные спектры и поэтому здесь его можно не принимать во внимание.

с увеличением давления более быстро, чем число двойных столкновений¹⁾. Поэтому, когда в химических элементарных процессах идет речь об образовании молекулы из свободных атомов, то этот процесс осуществляется главным образом путем рекомбинации в результате тройного столкновения.

Однако, несмотря на то, что рекомбинация при столкновении двух тел происходит очень редко, ее можно наблюдать спектроскопически по испускаемому сплошному спектру. До сих пор этот процесс наблюдался лишь в случае галогенов и Te_2 ²⁾. Кондратьев и Лейпунский [410] нашли, что при высоких температурах пары иода испускают как дискретные полосы, так и сплошной спектр. Этот сплошной спектр следует считать спектром рекомбинации (обратным спектру диссоциации). Благодаря высокой температуре, в результате диссоциации молекул, возникают атомы, часть которых находится в требуемом возбужденном состоянии. В небольшом числе случаев атомы рекомбинируют не путем тройных столкновений, а путем двойных столкновений, в результате чего возникает сплошной спектр. В случае Te_2 в интенсивном разряде, в котором имеет место сильная диссоциация пара, был обнаружен сплошной спектр [596], который, по всей вероятности, можно объяснить именно таким путем.

Непрерывное нижнее состояние. Сплошные спектры испускания, в случае которых нижнее состояние является непрерывным, тогда как верхнее состояние является дискретным, имеют гораздо большую интенсивность и играют поэтому более важную роль. Диаграмма потенциальных кривых для этого случая приведена на фиг. 155, б. Согласно принципу Франка-Кондона, здесь происходят переходы с уровня $v'' = 0$ возбужденного электронного состояния в такие точки нижней потенциальной кривой, которые лежат над ее асимптотой (приблизительно на участок $A - B$ на фиг. 155, б). Мы получаем поэтому сплошной спектр. В то же время при переходе системы в нижнее состояние имеет место диссоциация (а не рекомбинация, как в рассмотренном выше случае сплошного спектра испускания). Атомы разлетаются в стороны с кинетической энергией, зависящей от величины испускаемого кванта. Если нижняя потенциальная кривая круто поднимается вверх, то кинетическая энергия может быть довольно большой. В таких случаях сплошной спектр имеет значительную протяженность. Если в верхнем состоянии возбуждено несколько колебательных уровней, то протяженность сплошного спектра еще более возрастает (см. фиг. 155, б).

Наиболее важным примером такого сплошного спектра является хорошо известный сплошной спектр молекулы H_2 , который наблюдается почти в любом электрическом разряде в H_2 ³⁾. Как впервые показали Винанс и Штюкельберг [717], этот спектр соответствует переходу из низшего устойчивого триплетного состояния молекулы H_2 ($1s^2 2s\sigma^3 \Sigma_g^+$) в состояние отталкивания ($1s^2 2p\sigma^3 \Sigma_u^+$), получающееся из двух нормальных атомов (см. стр. 257). Большая протяженность сплошного спектра (от 1600 до 5000 Å) объясняется на основании предыдущего. Большая интенсивность спектра объясняется тем, что верхнее состояние является устойчивым молекулярным состоянием, так что молекула будет оставаться

¹⁾ При атмосферном давлении примерно одно из каждой тысячи столкновений представляет собой тройное столкновение, тогда как даже в благоприятных случаях только одно на каждые 10^5 двойных столкновений приводит к рекомбинации.

²⁾ Недавно этот процесс, повидимому, был обнаружен также в случае кислорода [813]. (Прим. ред.)

³⁾ Этот спектр часто служит сплошным фоном для спектров поглощения в ультрафиолетовой области.

в нем до тех пор, пока не произойдет переход в состояние отталкивания. Поэтому интенсивность сплошного водородного спектра имеет такой же порядок величины, что и интенсивность обычной системы полос.

Теоретическое распределение интенсивности, в принципе, можно вычислить с помощью метода, приведенного выше для сплошных спектров поглощения. Этот метод был применен к H_2 Кулиджем, Джемсом и Презентом [162], которые вычислили теоретически ход потенциальной кривой отталкивания. Удовлетворительного согласия между теоретическим и наблюдаемым распределением интенсивности пока получить не удалось, так как относительные числа молекул, занимающих колебательные уровни в возбужденном электронном состоянии, в условиях эксперимента неизвестны. Кроме того, в теоретическом расчете не была принята во внимание зависимость вероятности электронного перехода от междядерного расстояния. ¹⁾

Интенсивный сплошной спектр He_2 (между 500 и 1000 Å), открытый Хопфилдом [330], следует трактовать совершенно аналогично сплошному спектру H_2 . В случае He_2 из нормальных атомов получается только состояние отталкивания $[(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 {}^1\Sigma_g^+]$ (см. стр. 267). Сплошной спектр соответствует переходу из самого низшего устойчивого возбужденного синглетного состояния $[(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s) (\sigma_g 2s) {}^1\Sigma_u^+]$ в это состояние отталкивания ²⁾.

Подобные сплошные спектры наблюдались в случае паров различных металлов, например в случае паров ртути, подвергающихся действию электрического разряда или действию света. Эти спектры обратны сплошным спектрам поглощения с устойчивыми верхними состояниями, о которых говорилось выше (см. стр. 284 и далее). Они возникают тогда, когда возбужденные атомы металла образуют с нормальными атомами устойчивые возбужденные молекулы, которые при переходе в нормальное состояние с испусканием сплошного спектра распадаются на атомы. Распределение интенсивности в спектре испускания, вообще говоря, отличается от распределения интенсивности в спектре поглощения, так как в первом случае левые точки поворота колебательного движения в верхнем состоянии (фиг. 152, б) также дают максимумы интенсивности, которые соответствуют значительно большим длинам волн. Распределение интенсивности в сплошном спектре в области 3300 Å, наблюдаемом в каждой ртутной лампе, объясняется именно таким образом. Верхнее состояние является устойчивым молекулярным состоянием, получающимся из $Hg({}^3P_0) + Hg({}^1S)$. Это состояние является тем состоянием, с которым связан сплошной спектр поглощения, примыкающий к линии 2537 Å, со стороны больших длин волн.

Другой сплошной спектр испускания Hg_2 (в области 4800 Å) интересен тем, что соответствующий ему сплошной спектр поглощения не наблюдается. Его верхним состоянием является устойчивое молекулярное состояние, получающееся из $Hg({}^3P_0)$ и $Hg({}^1S)$, которое не комбинирует с нормальным состоянием при больших междядерных расстояниях (поглощение) и комбинирует с ним при малых междядерных расстояниях (испускание). Мы имеем здесь особенно характерный пример того случая, когда вероятность данного электронного перехода не постоянна (см. стр. 285).

Случай, когда оба состояния (и верхнее и нижнее) непрерывны. Сплошные спектры испускания, соответствующие переходу между неустойчивым верхним и неустойчивым нижним состоянием (см. фиг. 152, в),

¹⁾ Впоследствии благодаря усовершенствованию метода Кулидж [765] получил удовлетворительное согласие теории с опытными данными на примере сплошных спектров молекулы H_2 и D_2 . (Прим. ред.)

²⁾ Подробное исследование этого спектра в испускании (флюоресценция) было осуществлено Кренн [767], в частности в связи с вопросом о форме потенциальных кривых молекулы Hg_2 . (Прим. ред.)

могут возникнуть при столкновении возбужденных атомов с нормальными, причем в „состоянии столкновения“ имеет место переход в нижнее неустойчивое состояние. Таким образом, здесь мы имеем случай, обратный ранее рассмотренному случаю спектра поглощения (фиг. 152, в). Здесь также нужно различать центральные и нецентральные столкновения, причем более важную роль играют последние. Возникает сплошной спектр, приходящий к линии испускания со стороны больших или со стороны меньших длин волн. Эти континуумы были впервые подробно исследованы Ольденбергом [537] в спектре флуоресценции паров Hg, к которым добавлялись инертные газы при высоком давлении (см. также Кун и Ольденберг [436] и Престон [569a]). В согласии с вышесказанным, спектр испускания похож на соответствующий спектр поглощения. Наблюдается несимметричное расширение линий флуоресценции, обычно в сторону больших длин волн. В некоторых случаях это может привести к сдвигу максимума атомной линии. Так можно объяснить некоторые случаи хорошо известного сдвига спектральных линий от давления [432].

Очевидно, что при возбуждении паров таких металлов, как Hg, Zn или Cd, светом или электрическим разрядом могут возникнуть одновременно все описанные выше типы сплошных спектров испускания, в результате чего может получиться довольно сложный спектр (подробности можно найти у Финкельбурга [218], [221], [42]).

2. ДИФFUЗНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ И ПРЕДИССОЦИАЦИЯ

В этом разделе мы главным образом будем иметь дело с двумя характерными явлениями, которые уже были вкратце описаны в главе II, а именно с диффузными полосатыми спектрами и с явлением обрыва во вращательной структуре полос испускания. Как мы увидим далее, оба эти явления имеют во многих случаях одинаковое происхождение — они возникают вследствие так называемой преддиссоциации или иногда преионизации. Однако некоторые случаи диффузных полосатых спектров имеют другое объяснение. Изучение преддиссоциации позволяет сделать много ценных выводов относительно структуры молекул, позволяет объяснить некоторые фотохимические процессы и определить теплоты диссоциации (см. раздел 3).

а) Общие замечания о спонтанных процессах диссоциации молекул без излучения

Эффект Оже. Когда два различных состояния в атомной системе имеют приблизительно одинаковые энергии, то, как мы видели в главе V, обычно имеет место взаимодействие этих состояний (возмущение). Это взаимодействие проявляется, во-первых, в смещении каждого из двух уровней (отталкивание) и, во-вторых, в смещении собственных функций, причем каждое действительное состояние является, так сказать, гибридом двух первоначальных (в нулевом приближении) почти совпадающих уровней. Квази-классически мы можем считать, что существование такого „гибрида“ соответствует непрерывному колебанию системы между двумя состояниями, подобно случаю двух находящихся в резонансе маятников.

Вообще говоря, такое возмущение оказывает влияние на один только терм или на небольшое число термов данной серии (см. главу V, раздел 4). Если, однако, один из термов в дискретной серии имеет энергию, совпадающую с энергией сплошного спектра термов, то такое совпадение будет иметь место и в случае всех более высоких термов серии, и поэтому эти более высокие термы данной серии могут также оказаться возмущенными

(фиг. 156). При таком возмущении термом сплошного спектра смещение первоначального дискретного уровня может иметь непрерывный ряд значений, в результате чего уровень становится диффузным: в более или менее узком интервале (в зависимости от величины возмущения) система может иметь все значения энергии. В левой части фиг. 156 схематически показано распределение вероятности этих значений энергии. Спектральная линия, соответствующая переходу на такой диффузный уровень или с такого диффузного уровня, является в большей или меньшей степени расширенной (диффузной).

Смещение собственных функций здесь также имеет место, т. е. происходит периодический обмен между двумя состояниями — дискретным и непрерывным. Однако непрерывное состояние означает распад системы, при котором ее отдельные части разлетаются в стороны с большей или меньшей кинетической энергией (собственная функция представляет собой выходящую сферическую волну). Поэтому если система перешла, в результате взаимного возмущения, из дискретного состояния в непрерывное, то она уже не сможет вернуться в дискретное состояние, так как ее отдельные части будут находиться уже на большом расстоянии одна от другой. Если атомная система перешла в такое диффузное состояние, например, в результате поглощения света, то по истечении некоторого промежутка времени (времени жизни) она распадается без излучения света. Это явление впервые наблюдалось Оже для рентгеновых лучей и поэтому обычно называется эффектом Оже. Его следует отличать от распада (ионизации или диссоциации) системы путем непосредственного перехода в непрерывное состояние, так как в случае диффузного состояния вместо разложения может также произойти (за период времени, равный времени жизни) переход в лежащее ниже дискретное состояние с испусканием света, который не может иметь места при непосредственном переходе в континуум.

Фиг. 156. Объяснение процесса Оже.

Три верхних уровня серии А перекрываются континуумом серии В. Слева схематически показана ширина уровней. Переходы без излучения из дискретного в непрерывное состояние указаны горизонтальными стрелками.

Мы можем также рассматривать процесс Оже как переход без излучения из дискретного состояния в непрерывное (см. Кун и Мартин [437]). Из предыдущих рассуждений вытекают три критерия для эффекта Оже: 1) разложение системы без излучения (ионизация или диссоциация) по истечении среднего времени жизни τ , т. е. с вероятностью $\gamma = 1/\tau$; 2) расширение рассматриваемых дискретных уровней и, соответственно, спектральных линий, для которых эти уровни являются верхними или нижними состояниями; 3) ослабление излучения, связанного с переходом из этих состояний, так как излучать могут только те молекулы, которые не разлагаются.

В качестве примера процесса Оже рассмотрим атом с некоторым числом электронов. Термы, соответствующие возбуждению внешнего электрона, образуют серию Ридберга, к которой примыкает сплошной спектр термов (см., например, правую часть фиг. 156). Если возбуждены два внешних электрона (или один внутренний), то получается серия

термов, которая, по крайней мере частично, лежит выше границы первой серии (см. левую часть фиг. 156). Таким образом, здесь может иметь место процесс Оже (т. е. переход без излучения в непрерывное состояние), а именно ионизация атома. Действительно, в случае некоторых атомов наблюдались расширение линий в спектрах испускания и поглощения и ненормально малая интенсивность линий в спектрах испускания (см. А. А.). В этом случае процесс Оже называется также преионизацией или автоионизацией, по аналогии с соответствующим хорошо известным процессом, наблюдающимся в случае молекул.

Чем больше вероятность разложения γ , тем больше расширение дискретных уровней. Мы имеем соотношение $b = (h/2\pi)\gamma$, где b — половина ширины уровня, или, так как $\gamma = 1/\tau_i$ (см. выше),

$$b\tau_i = \frac{h}{2\pi}. \quad (7.2)$$

Это означает, что чем больше средняя продолжительность жизни состояния, тем меньше его ширина. Это соотношение справедливо даже тогда, когда разложение невозможно и средняя продолжительность жизни относится только к переходам с излучением в нижние состояния. Получающаяся в этом последнем случае ширина чрезвычайно мала — порядка $0,001 \text{ см}^{-1}$. Эта ширина называется „естественной“ шириной спектральных линий. Соотношение (7.2) представляет собой не что иное, как соотношение неопределенности Гейзенберга (1.15).

Вероятность соотношения перехода без излучения зависит от величины взаимодействия двух состояний, которую можно вычислить из собственных функций этих состояний¹⁾. Это вычисление аналогично вычислению вероятности переходов с излучением.

Следует ожидать, что разложение без излучения будет доступным для наблюдения только в том случае, когда вероятность γ для квантового перехода без излучения не намного меньше вероятности β перехода с излучением в нижние состояния. Это объясняется тем, что при $\gamma \ll \beta$ система обычно возвращается в устойчивое состояние задолго до того момента, когда могло бы произойти разложение без излучения. Наоборот, если $\gamma \gg \beta$, то испускания практически нельзя ожидать.

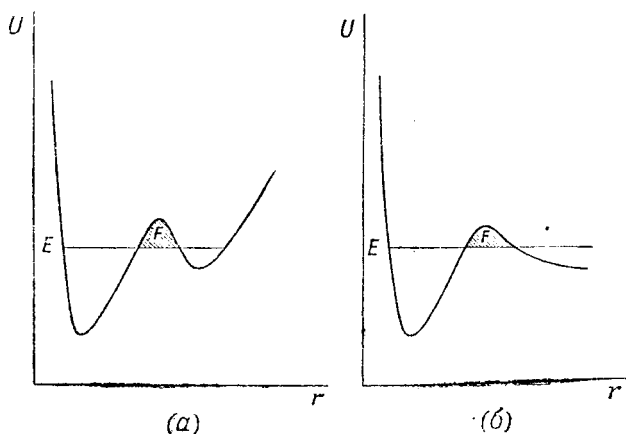
Отношение числа испущенных квантов света к общему числу атомов (молекул) в диффузном состоянии, т. е. „выход“ испускания света, очевидно равно $\beta/(\beta + \gamma) = 1/[1 + (\gamma/\beta)]$, тогда как выход разложения равен $\gamma/(\beta + \gamma) = 1/[1 + (\beta/\gamma)]$. Мы видим, что первая величина приблизительно равна 1, если $\gamma \ll \beta$, тогда как последняя величина ~ 1 , если $\beta \ll \gamma$.

Прохождение через потенциальные барьеры. Если кривая потенциальной энергии осциллятора имеет форму кривой на фиг. 157, а, то в том случае, когда энергия осциллятора (обозначенная на фиг. 157, через E) меньше, чем высота потенциального барьера, но больше, чем высота обоих минимумов, имеет место типичное квантовомеханическое явление. Согласно квантовой механике, всегда существует некоторая вероятность того, что материальная точка, находившаяся вначале вблизи левого минимума, окажется по истечении некоторого времени вблизи правого минимума, и наоборот. Это объясняется тем, что собственная функция осциллятора отлична от нуля как в области, лежащей слева от потенциального барьера, так и в области, лежащей справа от него. Таким образом, с квантовомеханической точки зрения имеет место прохождение через потенциальный барьер, тогда как с классической точки зрения

¹⁾ Вычисление показывает, что вероятность перехода равна квадрату матричного элемента функции возмущения (см. стр. 211).

материальная точка может перейти из области, лежащей слева от барьера, в область, лежащую справа, только в том случае, если ее энергия больше энергии, соответствующей вершине потенциального барьера.

Если потенциальная кривая имеет такую форму, как на фиг. 157, б, то имеет место такое же явление, с той только разницей, что теперь прохождение через потенциальный барьер означает удаление материальной точки в бесконечность, т. е. происходит разложение системы без излучения. Этот процесс во многих отношениях аналогичен эффекту Оже; если частица находится в левой потенциальной яме и мы игнорируем правую часть кривой, то мы имеем серию дискретных уровней энергии, которые частично перекрываются континуумом, соответствующим правой части потенциальной кривой (если игнорировать левую часть). Здесь



Фиг. 157. Квантовомеханическое прохождение через потенциальные барьеры.

также переход из дискретного состояния в непрерывное вызывает расширение дискретного состояния, которое обратно пропорционально средней продолжительности жизни. В этом случае оказывается, что чем меньше площадь F потенциального барьера, отсекаемая линией, представляющей собой уровень энергии, и чем больше частота колебаний, тем меньше средняя продолжительность жизни и тем, следовательно, больше диффузность.

б) Процессы разложения без излучения в случае молекулы

Бонгеффер и Фаркас [116] и Крониг [421], руководствуясь некоторыми соображениями Борна и Франка [120] и Поляни и Вигнера [556], впервые показали, что во многих диффузных молекулярных спектрах диффузность объясняется эффектом Оже.

В молекуле дискретный спектр термов очень часто перекрывается сплошным спектром термов, что необходимо для возникновения процесса Оже. Прежде всего, может, так же как и в случае атомов, иметь место преионизация (см. стр. 292), когда дискретные электронные состояния перекрываются сплошным спектром термов, соответствующим удалению электрона (ионизации). Однако в случае молекул мы имеем, кроме того, гораздо более частый случай перекрытия данного дискретного терма сплошным спектром термов, который соответствует диссоциации на атомы (или ионы) и который имеет место для каждого электронного состояния

(ср. фиг. 158), независимо от того, имеет ли оно, кроме того, дискретные колебательные уровни или нет. Возможность перехода без излучения из дискретного состояния в такое диссоциированное состояние является, согласно Бонгефферу, Фаркасу и Кронигу, причиной диффузности полос. Например, на фиг. 158, колебательные уровни верхнего состояния *Б*, начиная с $v=4$, перекрываются континуумом нижнего состояния. Как и на фиг. 156, система может перейти без излучения из дискретного в непрерывное состояние, лежащее на той же высоте, с той разницей, что здесь непрерывное состояние соответствует диссоциации, т. е. в результате перехода без излучения молекула диссоциирует. Такой процесс называется преддиссоциацией.

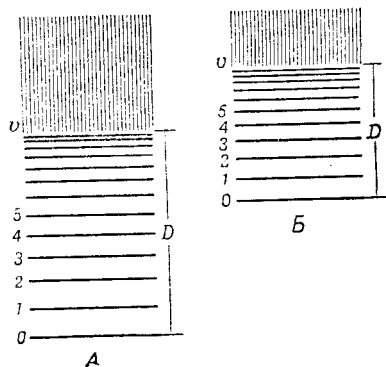
В последующем изложении правильность такой интерпретации многих случаев диффузных спектров будет проверена с помощью критериев, приведенных нами ранее для эффекта Оже (см. стр. 292).

Диффузность полос. С помощью второго из критериев, приведенных на стр. 292, а именно расширения линий, удалось впервые обнаружить диффузные полосы [299]. Крониг показал путем квантово-механических вычислений, что при некоторых условиях (см. ниже) средняя продолжительность жизни τ_i дискретного состояния, перекрываемого сплошным спектром диссоциации (до того момента, когда произойдет разложение без излучения), может быть меньше, чем период вращения молекулы ($\sim 10^{-11}$ сек.). Ширина спектральных линий имеет при этом порядок величины расстояния между соседними линиями тонкой структуры. Таким образом, в этом случае полоса должна иметь как раз такой вид, который соответствует экспериментальным наблюдениям (см. фиг. 16). Однако колебательная структура обычно сохраняется (как это и наблюдается на опыте), так как колебательная частота больше вращательной в 10—100 раз (см. стр. 63).

Диффузность полос является сама по себе достаточным доказательством наличия преддиссоциации, если полосы принадлежат к такой серии, в начале которой имеются также и резкие полосы. Такой случай впервые наблюдался для S_2 [301] (см. фиг. 16).

Вероятность перехода без излучения, конечно, не всегда должна быть так велика, чтобы полосы были совершенно диффузными. Может оказаться, что только отдельные линии будут несколько расширены. Оба случая наблюдались в спектре поглощения S_2 — сначала недостаточная резкость отдельных вращательных линий, а затем полное размытие вращательной структуры (см. фиг. 16).

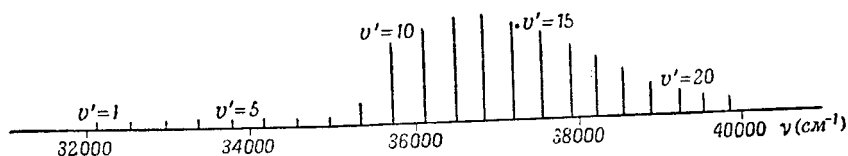
Может также случиться, что вероятность перехода при разложении без излучения будет хотя и не равна нулю но все же настолько мала, что расширение линий нельзя наблюдать непосредственно из-за недостаточной разрешающей силы спектрального прибора. Несмотря на это, наличие в этом случае расширения и, следовательно, преддиссоциации можно доказать косвенным путем, если ширина линии, получающейся в результате перехода без излучения, больше, чем это соответствует эффекту Доплера, вызываемому тепловым движением молекул. В случае прибора с не особенно большой разрешающей силой, чем тоньше линия поглощения, тем слабее она кажется, так как расстояние между участками непрерывного фона с каждой стороны линии поглощения при этом меньше.



Фиг. 158. Два электронных состояния молекулы (и соответствующие этим состояниям сплошные спектры термов), для которых возможна преддиссоциация.

Поэтому, если в одном месте серии линий или полос появляется такое небольшое расширение, то оно обнаруживается благодаря тому, что расширенные линии имеют большую кажущуюся интенсивность, чем нерасширенные. Распределение интенсивности в серии полос ($v''=0$) имеет при этом вид, показанный схематически на фиг. 159. Это явление действительно было использовано для установления преддиссоциации в случае H_2 [92], а также в случае S_2 и NO [317]. На фиг. 16 можно видеть, что в случае S_2 все полосы перед полосой $10-0$ очень слабы, тогда как сама полоса $10-0$ и следующие за ней полосы имеют очень большую интенсивность (см. также фиг. 159), хотя полоса $10-0$ и не кажется расширенной. Однако из этого распределения интенсивности мы должны заключить, что небольшое расширение все же имеется. Недавние исследования с большой дисперсией [547] действительно показали, что линии полосы $10-0$ слегка расширены.

Фотохимическое разложение. Бонгеффер и Фаркас [116] впервые показали, что при переходе молекулы в верхнее состояние диффузных полос при поглощении света действительно имеет место разложение (первый критерий; см. стр. 292). Они нашли, что фотохимическое разложение NH_3 имеет место при освещении светом в области длин волн,



Фиг. 159. Аномальное распределение интенсивности в серии полос поглощения, возникающих в результате преддиссоциации, при малой разрешающей силе спектрографа.

Здесь приведен случай спектра S_2 . Длины вертикальных линий пропорциональны интенсивности данных полос. При $v'=10$ наблюдается скачок интенсивности.

отвечающих диффузным полосам поглощения. Это разложение (образование H_2 и N_2) имеет место даже при очень низких давлениях (0,001 мм), когда вторичные процессы не могут играть никакой роли. Оно должно поэтому представлять собой первичное спонтанное разложение, которое не зависит от столкновений с другими молекулами (см. также стр. 357).

Обрыв полос. Если объяснение происхождения диффузных полос поглощения на основе процесса преддиссоциации (процесс Оже) является правильным, то соответствующие полосы в спектре испускания должны быть очень слабыми или же отсутствовать совсем (третий критерий на стр. 292). Действительно, в случае S_2 [352] в спектре испускания присутствуют только те полосы, которые соответствуют резким полосам поглощения, тогда как диффузные полосы той же самой системы полос (или другие полосы с теми же самыми верхними уровнями) не могут быть получены в спектрах испускания никаким путем (ни в электрическом разряде, ни в спектре флуоресценции). Таким образом, в спектрах испускания система полос обрывается при определенном значении колебательного квантового числа v' .

Обратно, мы должны прийти к выводу, что те случаи обрыва, которые нельзя наблюдать в спектрах поглощения, следует приписать преддиссоциации. Так, например, объясняются те характерные случаи, когда полосы в спектре испускания резко обрываются при некотором значении вращательного квантового числа (см. стр. 42 и далее). В одном из этих случаев, а именно в случае AlH (см. фиг. 28), действительно наблюдалось, что более высокие вращательные линии, отсутствующие в спектре испускания, в спектре поглощения, наоборот, присутствуют, но являются диффузными [212]. Правильность такой интерпретации обрыва вращательной структуры полосы подтверждается, кроме того, тем фактом, что для изотопных молекул, например для CaH и CaD ,

ольшое рас-
имеют боль-
интенсивности
фиг. 159.
ации в слу-
в случае S_2
следующие
олоса 10—0
мы должны
с большой
ширины.

впервые
диффузных
разложение
кое разло-
дин волн,

(см¹)

погло-
ющей

интен-

е (образо-
(0,001 мм),
о должно
, которое
стр. 357).
ых полос
является
оля должны
критерий на
ия присут-
полосам
емы полос
не могут
в электри-
в спектрах
нии коле-

и обрыва,
приписать
е случаи,
некотором
) В одном
ствительно
ствующие
сутствуют.
ерpretации
ооме того,
H и CaD,

обрыв получается при различных значениях J или да-
чениях v , но при почти равных энергиях, в соответ-
границы диссоциации для изотопных молекул одинако-

Таким образом, мы можем считать, что наличие
установлено, если полосы поглощения становятся дифф-
полосы испускания обрываются в некоторой точке сер-

Диффузность отдельных вращательных линий
только тогда, когда ширина линий становится более
обусловленная эффектом Доплера, вызываемым дви-
молекул, т. е. больше, чем 0,01—0,1 Å. С другой с-
ная ширина линии, если разложение невозможно, имеет
от 0,001 до 0,01 Å, соответствующий средней продолж-
10⁻⁸ сек. (см. стр. 293). Поэтому, чтобы ширина лин-
доплеровой ширины, вероятность γ разложения
крайней мере в 10—100 раз больше, чем вероятность
чением. Это означает, что если линии в спектре по-
диффузными, то интенсивность соответствующих пер-
испускания исчезающе мала по сравнению с интенс-
с непредиссоциированных уровней.

С другой стороны, ослабление интенсивности в
полос легко обнаружить, если интенсивность пад-
пример, вдвое). В этом случае, даже при очень бол-
диффузность в спектре поглощения нельзя было бы
доплеровой ширины. Обрыв полос испускания являет-
более чувствительным критерием наличия предиссо-
чувствительным критерием является фотохимическое ра-
при соответствующих условиях его можно обнару-
когда разлагается только небольшая часть молекул, нахо-
денном состоянии, и когда не имеется заметного ос-
ности рассматриваемых полос. Мы никак не можем
предиссоциация не имеет места, исходя только из о-
ности в полосах поглощения. Об этом обстоятельстве

Вышеупомянутый косвенный метод определения расширения
поглощения не является такой чувствительной проверкой наличи-
обрыв полос испускания или фотохимическое разложение, хотя
ствителен, чем непосредственное визуальное наблюдение расширения

Различные типы предиссоциации. В соответствии
энергии в молекуле (электронной, колебательной и в-
гетические уровни в молекуле могут, с теоретичес-
перекрываться сплошным спектром диссоциации тре-
возможны три случая диссоциации:

I. Перекрытие возбужденного электронного со-
колебательных и вращательных уровней) сплошным спе-
принадлежащим другому электронному состоянию, —
чения в это другое диссоциированное электронное сост-

II. Перекрытие высших колебательных уровней не-
ного состояния многоатомной молекулы сплошным спе-
принадлежащим к определенной системе колебательн-
электронного состояния, — отщепление без излучения
или группы атомов (предиссоциации колебанием).

¹) Аналогичный эффект наблюдается также в случае AlH
тому, в случае CH и CD [796]. (Прим. ред.)

III. Перекрывание высших вращательных уровней данного колебательного состояния молекулы сплошным спектром диссоциации, принадлежащим к тому же самому колебанию и к тому же самому электронному состоянию, — разложение молекулы без излучения, без изменения электронного состояния (преддиссоциация вращением).

Для двухатомных молекул наиболее важным является случай I. Он всегда имеет место, когда полосы становятся диффузными или обрываются на большом расстоянии от точки схождения системы полос, как, например, в случае диффузных полос S_2 на фиг. 116 и полосы CaH на фиг. 27 [268]. Случай II наблюдается только для многоатомных молекул. Поэтому здесь мы не будем его рассматривать. Случай III может иметь место для колебательных уровней электронного состояния, которые лежат вблизи границы диссоциации, так как, как мы увидим позднее, высокие дискретные вращательные уровни таких колебательных состояний могут лежать выше границы диссоциации. Этот случай наблюдается тогда, когда теплота диссоциации электронного состояния мала, как например, в случае AlH (см. фиг. 28) и HgH . Иногда случай III невозможно отличить от случая I.

Во всех случаях то место на диаграмме уровней энергии, которое соответствует началу преддиссоциации (граница преддиссоциации)¹⁾, дает верхнее предельное значение для соответствующей границы диссоциации. Мы увидим, однако, что при некоторых обстоятельствах граница преддиссоциации может лежать значительно выше, чем соответствующая ей граница диссоциации.

Преионизация. Те же самые явления, которые вызываются преддиссоциацией, — диффузность полос поглощения и обрыв полос испускания — могут возникнуть вследствие преионизации молекулы. Необходимым для этого условием является то, что верхнее состояние полос должно лежать выше, чем граница ионизации. В спектре поглощения CO были обнаружены [298] диффузные полосы, лежащие в далеком ультрафиолете при 785—750 Å. Диффузность этих полос объясняется, по всей вероятности, такой преионизацией. Были также обнаружены [94] диффузные полосы в далекой ультрафиолетовой области спектра поглощения H_2 , которые тоже возникают благодаря преионизации. Из длинноволновой границы этих полос удалось получить надежное и точное значение ионизационного потенциала молекулы H_2 . Для более высоких электронных состояний H_2 были найдены [95] точки обрыва в спектре испускания, которые следует приписать преионизации.

Случайная преддиссоциация. Итмэн [358] показал, что один тип возмущений в полосатых спектрах можно объяснить процессом, близко связанным с преддиссоциацией; он называл этот процесс случайной преддиссоциацией. Если устойчивое электронное состояние возмущается диффузным (преддиссоциирующим) состоянием (ср. фиг. 124, а; мы должны в этом случае предположить, что серия термов справа диффузная), то один или несколько вращательных уровней возмущенного состояния приобретают свойства соответствующих преддиссоциирующих уровней, т.е. они также преддиссоциируют. Поэтому в спектре поглощения соответствующие линии рассматриваемых полос должны выпадать или иметь ненормально малые интенсивности. В то же самое время их положение может почти не отличаться от нормального. Возмущения такого типа наблюдались [167], например, во второй положительной группе азота (ненормально малая интенсивность одной или двух линий с определенными значениями J во всех полосах с одинаковым v'). В спектре поглощения эти линии должны были бы расширяться или, в том случае, когда расширение слишком мало, должны были бы иметь ненормально большую интенсивность (см. стр. 296); до сих пор, однако, это не наблюдалось.²⁾

¹⁾ Очевидно, имеет значение не положение точки обрыва в спектре, а энергия точки по отношению к нормальному состоянию молекулы.

²⁾ См. [911]. (Прим. ред.)

Существенное экспериментальное различие между случайной и нормальной предиссоциацией заключается в том, что в случае первой только одна или несколько линий имеют ненормально низкую интенсивность (в спектре испускания), тогда как в случае последней обычно имеет место полный обрыв или, в крайнем случае, большое число соседних линий имеет ненормально малую интенсивность. Существенное теоретическое различие состоит в том, что при нормальной предиссоциации имеет место переход без излучения с дискретного уровня прямо в диссоциированное состояние, тогда как при случайной предиссоциации это происходит только после прохождения через третье состояние. Очевидно, что случайную предиссоциацию можно наблюдать только тогда, когда на основании правил отбора непосредственный переход без излучения в диссоциированное состояние невозможен.

с) Правила отбора для предиссоциации

С энергетической точки зрения возможность предиссоциации существует для всех дискретных состояний молекулы, лежащих выше наименьшей границы диссоциации молекулы (соответствующей диссоциации на нормальные атомы). Тот факт, что, несмотря на это, предиссоциация относительно редко наблюдается, по крайней мере в случае двухатомных молекул, объясняется тем, что вероятность перехода в диссоциирующее состояние, т. е. вероятность разложения γ , обычно так мала, что задолго до того момента, когда должно было бы произойти разложение, молекула переходит в нижележащее устойчивое состояние с испусканием излучения ($\gamma \ll \beta$). Чтобы вероятность перехода была настолько велика, что можно было бы наблюдать превращение полос в диффузные или же их обрыв, должны выполняться, кроме энергетического условия, еще и некоторые другие условия — правила отбора.

Правила отбора Кронига. Так как предиссоциация есть не что иное, как частный случай рассмотренных ранее возмущений, то для нее справедливы те же правила отбора (Крониг [421]; см. гл. I, раздел 4). Для двух участвующих в переходе состояний мы должны иметь¹⁾:

$$\Delta J = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1, \quad + \leftarrow | \rightarrow -, \quad s \leftarrow | \rightarrow a.$$

Следует особенно отметить, что правила отбора $\Delta J = 0, + \leftarrow | \rightarrow -$ и $s \leftarrow | \rightarrow a$ остаются справедливыми и для предиссоциации, так как момент J и свойства симметрии имеют смысл и в случае сплошного спектра термов. Два атома могут вращаться один относительно другого даже в непрерывной области термов, т. е. одни могут отделиться один от другого во время вращения или может произойти нецентральный столкновение. Это вращение квантуется так же, как и в случае устойчивых молекулярных состояний. При большом расстоянии между атомами состояния с различными J имеют практически одинаковую энергию (момент инерции практически равен ∞), или, наоборот, все значения J являются возможными для каждого значения энергии в континууме. Поэтому если выполнено энергетическое условие, то правило отбора $\Delta J = 0$ всегда выполнено. Оно, однако, не всегда совместимо с другими правилами отбора (см. ниже).

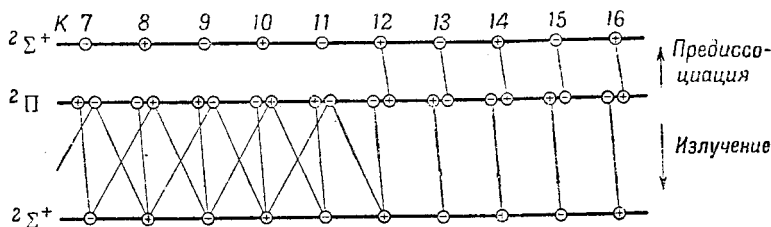
В случае состояний Σ как в непрерывной, так и в дискретной области вращательные уровни поочередно положительны и отрицательны и, для одинаковых ядер, поочередно симметричны и антисимметричны по отношению к перестановке ядер. В случае состояний $\Pi, \Delta, \dots$ имеются положительный и отрицательный уровни для каждого J . Эти уровни для одинаковых ядер симметричны и антисимметричны (см. гл. V, раздел 2).

¹⁾ Эти правила отбора можно применить и к случаю Гунда s , заменяя Λ на Ω и пренебрегая правилом отбора $\Delta S = 0$. Применение этих правил отбора к преионизации (автоионизации) подробно рассмотрено Бейтлером и Юнгером [94].

Тот факт, что возможности преддиссоциации очень сильно ограничены правилами отбора Кронига, лучше всего иллюстрируется рядом примеров.

Если, в случае различных ядер, устойчивое состояние Σ^+ перекрывается неустойчивым, непрерывным состоянием Σ^- , то преддиссоциация не может иметь места благодаря правилу $+\leftarrow + \rightarrow -$, даже если выполняются все другие правила отбора, так как вращательные уровни с одинаковым J (это необходимо, так как $\Delta J = 0$) всегда имеют противоположную симметрию (см. фиг. 107).

Если дискретное состояние Π перекрывается континуумом состояния Σ , то могут разложиться только молекулы, находящиеся в состоянии, отвечающем одной из Λ -компонент состояния Π , так как только для



Фиг. 160. Преддиссоциация MgH .

Диаграмма иллюстрирует только свойства симметрии и значения K (все три состояния относятся к случаю b). Уровень $K=12$ состояния 2Π лежит как раз над границей диссоциации верхнего состояния $2\Sigma^+$.

одной компоненты мы имеем $\Delta J = 0$ и одновременно одинаковые свойства симметрии (см. фиг. 107 и 108). Следовательно, когда, например, дискретное состояние Π комбинирует с нижним состоянием Σ и перекрывается в то же время непрерывным состоянием Σ , то обрыв линий может иметь место или только в ветвях P и R или только в ветви Q (Крониг [422]). Такой случай был обнаружен для MgH [556]. В нулевой полосе λ 2430 системы $B^2\Pi - X^2\Sigma$ ветви P и R обрываются при $K' = 11$ (т. е. при $J' = 10\frac{1}{2}$ и $11\frac{1}{2}$), тогда как ветвь Q не обрывается. Этот случай изображен схематически на фиг. 160, причем вместо J взято K (случай Гунда b). Были найдены также полосы с более высокими ν' [673 а], имеющие только ветви Q .

Обратно, если в состоянии Π преддиссоциация имеет место только для одной компоненты Λ -дублета, то мы можем с уверенностью сказать, что преддиссоциация вызвана состоянием Σ ; если же имеется обрыв обоих Λ -компонент, то преддиссоциация должна вызываться состоянием Π или Δ . Такие выводы часто имеют большое значение для интерпретации процессов диссоциации (см. раздел 3).

Благодаря правилу отбора $s \leftarrow + \rightarrow a$, возможности для преддиссоциации в случае одинаковых ядер еще более ограничены. Легко видеть (ср. фиг. 107 и 108), что, согласно этому правилу, например, состояние Σ_g^+ может в результате преддиссоциации переходить только в состояние Σ_g^+ или Π_g , но не в состояния Σ_u^+ , Σ_g^- , Σ_u^- или Π_u ; состояние Π_g может переходить только в состояния Σ_g , Π_g или Δ_g ; состояние Π_u — только в состояния Σ_u , Π_u или Δ_u , и т. д. Кроме того, мультиплетности

двух комбинирующих состояний должны быть, конечно, одинаковыми.

Если мы сравним эти правила отбора с правилами отбора для переходов с излучением (см. гл. V, раздел 3), то мы легко получим следующее правило (Герцберг [309]): в случае молекул с одинаковыми ядрами состояния, которые могут комбинировать между собой с испусканием или поглощением излучения, не могут путем предиссоциации переходить одно в другое, и наоборот. Из этого правила мы сразу видим, почему, например, верхнее состояние видимых полос J_2 (и соответственно Bg_2) не предиссоциирует в континуум, примыкающий к нормальному состоянию, хотя его энергия больше, чем энергия разделенных нормальных атомов.

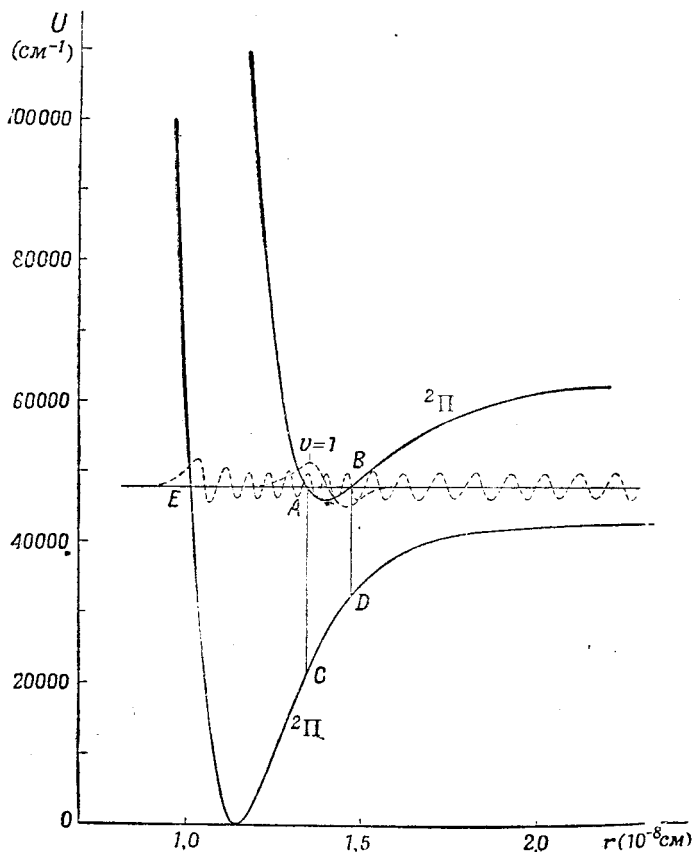
Более подробное вычисление показывает, что при $\Delta\Lambda = 0$ вероятность перехода без излучения в первом приближении не зависит от J , тогда как при $\Delta\Lambda = \pm 1$ эта вероятность приблизительно пропорциональна J и исчезает при $J = 0$ (ср. аналогичное положение в случае возмущений). В первом случае мы должны поэтому ожидать, что в спектре поглощения все линии будут равномерно расширены, а во втором случае расширение линий будет увеличиваться с возрастанием J . Особенно характерный случай равномерного возрастания линий с увеличением J ($\Delta\Lambda = \pm 1$) наблюдался для TiH [273], [317].

Принцип Франка-Кондона в первом случае предиссоциации. Хотя правила отбора Кронига значительно ограничивают возможности предиссоциации, все же их недостаточно для того, чтобы можно было на их основании исключить теоретическую возможность ее возникновения во всех тех случаях, в которых предиссоциация не наблюдается. Например, в случае NO известно возбужденное состояние $^2\Pi$, лежащее на $45\,500\text{ см}^{-1}$ выше нормального состояния $^2\Pi$. Потенциальные кривые этих двух состояний изображены на фиг. 161. Так как теплота диссоциации для нормального состояния составляет только $42\,700\text{ см}^{-1}$, то предиссоциация верхнего состояния $^2\Pi$ с переходом молекулы в нижнее энергетически возможна для всех колебательных и вращательных уровней верхнего состояния. Кроме того, предиссоциация допускается здесь правилами отбора Кронига (см. выше). Однако в этом случае, как и во многих других, предиссоциация не наблюдалась. Причина этого заключается в том, что кроме правил отбора Кронига, следует принять во внимание принцип Франка-Кондона как для переходов без излучения, так и для переходов с излучением [231], [307]. Вполне понятно (и это может быть доказано квантовомеханически; см. ниже), что в случае перехода без излучения положение и скорость ядер не могут заметно измениться в момент перехода.

Так, если в случае NO (см. фиг. 116) переход без излучения в нижнее состояние произошел бы за время колебательного движения от A до B в верхнем состоянии, то энергия AC или BD (или некоторая промежуточная энергия) должна была бы мгновенно превратиться в кинетическую энергию, а меядерное расстояние должно было бы мгновенно измениться на величину AE или BE или на некоторую промежуточную величину. Согласно принципу Франка-Кондона, это невозможно (см. стр. 144 и далее). Поэтому в этом случае переход без излучения не может иметь места, что находится в согласии с опытом.

С другой стороны, переход без излучения оказывается возможным, даже если принять во внимание принцип Франка-Кондона, если потенциальные кривые участвующих в переходе состояний пересекаются, как на фиг. 162, или, по крайней мере, подходят на очень близкое расстояние одна к другой. Если молекула находится вблизи точки пересечения C , то, очевидно, переход от одной кривой к другой возможен без заметного изменения положения и момента, и, следовательно, предиссоциация может

иметь место. Переход, естественно, происходит не сразу, как только молекула окажется вблизи точки пересечения, а лишь с некоторой вероятностью, которая зависит от типов электронных состояний. Молекула, вообще говоря, совершит некоторое число колебаний в устойчивом состоянии BC , прежде чем перейдет в неустойчивое состояние вблизи точки пересечения двух потенциальных кривых.



Фиг. 161. Потенциальные кривые нормального состояния ${}^2\Pi$ и первого возбужденного состояния ${}^2\Pi$ молекулы NO.

Уровень AB представляет собой колебательный уровень $v=1$ верхнего состояния ${}^2\Pi$. Пунктирные кривые представляют собой собственные функции вышеупомянутого колебательного уровня, а также непрерывного уровня нижнего состояния ${}^2\Pi$, имеющего такую же энергию.

Для квантовомеханического доказательства того, что принцип Франка-Кондона имеет место и при преддиссоциации, мы можем исходить из тех же соображений, как и раньше в случае возмущений (см. стр. 218). Здесь нам также приходится иметь дело с интегралом $\int \psi_n^v W^v \psi_i^v dr$.

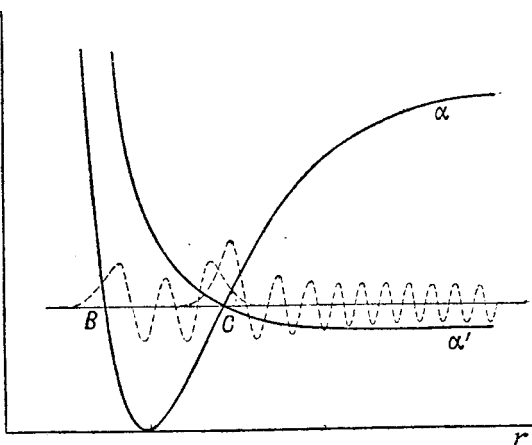
Поскольку W^v медленно изменяется при изменении r , то этот интеграл фактически представляет собой интеграл от произведения двух колебательных собственных функций (интеграл перекрытия). На фиг. 161 изображены схематически колебательные собственные функции для дискретного уровня верхнего состояния и для непрерывного уровня нижнего состояния, имеющего такую же энергию. Мы видим, что, вслед-

ствии быстрого колебания собственной функции, отвечающей неустойчивому состоянию, в этом случае интеграл от произведения будет исчезающе мал, и поэтому преддиссоциации нельзя ожидать. С другой стороны, если потенциальные кривые пересекаются (см. фиг. 162), то собственные функции, соответствующие уровням вблизи точки пересечения, так лежат одна по отношению к другой, что вышеупомянутый интеграл имеет значительную величину. Это и является обоснованием значения принципа Франка-Кондона для преддиссоциации.

Различают три частных вида первого случая преддиссоциации, в соответствии с тем, лежит ли точка пересечения двух потенциальных кривых на одной высоте с асимптотой состояния, вызывающего преддиссоциацию, или же ниже, или выше этой асимптоты. Эти частные случаи изображены на фиг. 163 *а*, *б*

и *в*. Потенциальная кривая *п* соответствует в каждом случае нормальному состоянию молекулы, из которого совершается переход в возбужденное состояние α , наблюдаемый в спектре поглощения. α' представляет собой потенциальную кривую третьего электронного состояния с более низкой границей диссоциации, чем α .

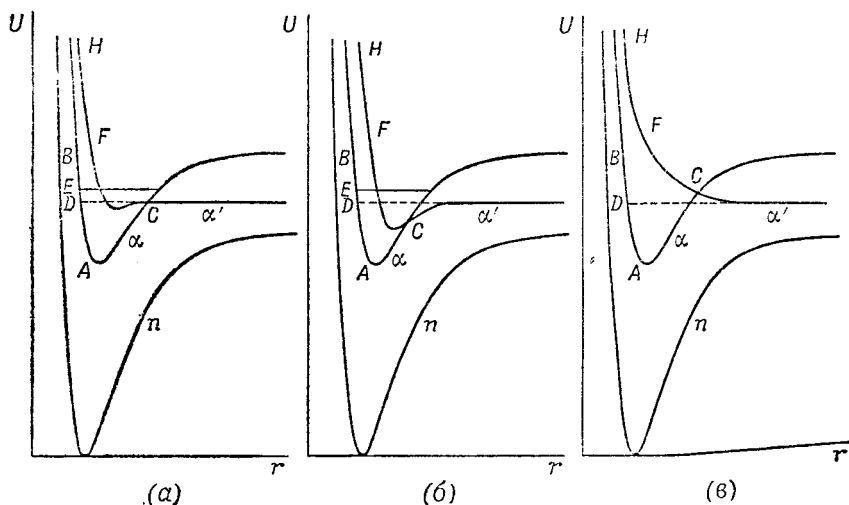
Рассмотрим, прежде всего, спектр поглощения для случая потенциальных кривых, изображенных на фиг. 163, *а* и *б*. На основании принципа Франка-Кондона, в результате поглощения света имеют место переходы с уровня $v'' = 0$ состояния *п* в область *A—B* потенциальной кривой α и в область *F—H* потенциальной кривой α' . Таким образом, при относительно расположении изображенных потенциальных кривых переход на потенциальную кривую α' (с поглощением света), если он вообще дозволён, будет соответствовать гораздо меньшим длинам волн, чем переход на потенциальную кривую α . Переход в область *F—H* потенциальной кривой α' даёт сплошной спектр, а переход на кривую α даёт дискретные полосы, которые имеют вполне нормальный вид до тех пор, пока верхний колебательный уровень лежит ниже асимптоты кривой α , т. е. ниже точки *D*. Если при поглощении света молекула переходит на уровень, лежащий несколько выше *D*, то переход без излучения в состояние α' является энергетически возможным (следует отметить, что непосредственный переход в это состояние из нормального состояния в той же области длин волн невозможен). Кроме того, вследствие пересечения двух потенциальных кривых, преддиссоциация оказывается в этом случае возможной без нарушения принципа Франка-Кондона, а если правила отбора Кронига также выполняются, то в спектре поглощения наблюдаемые полосы станут диффузными, а в спектре испускания в них появится обрыв. Точка, в которой начинается диффузность (или, соответственно, обрыв), т. е. граница преддиссоциации, в точности соответствует границе диссоциации — высоте асимптоты кривой α' .



Фиг. 162. Потенциальные кривые, для которых выполняется принцип Франка-Кондона, в случае преддиссоциации.

Собственные функции обозначены пунктирными кривыми (см. фиг. 161).

Чем выше лежит уровень E , достигаемый при поглощении, над границей D , тем больше кинетическая энергия атомов, разлетающихся в разные стороны в результате диссоциации молекулы. В то же время относительная скорость атома в точке C становится больше, и поэтому вероятность перехода без излучения становится меньше. Мы должны, таким образом, ожидать, что полосы поглощения станут опять резкими при меньших длинах волн (при больших ν') или что полосы, отвечающие большим ν' , снова появятся (после перерыва) в спектре испускания. Первое явление действительно наблюдалось для S_2 (см фиг. 16), а последнее для CaH [272], [268], N_2^+ [697] и N_2 [733]¹⁾.



Фиг. 163. Три частных случая первого типа преддиссоциации. В каждом случае пунктирная линия дает положение асимптоты потенциальной кривой α' .

Если потенциальные кривые имеют такой вид, как на фиг. 163, *в*, т. е. если точка пересечения C лежит над асимптотой α' , то преддиссоциация имеет место со сколько-нибудь значительной вероятностью только для тех колебательных уровней α , которые лежат выше точки C , хотя энергетически она должна была бы иметь место и для тех колебательных уровней, которые лежат непосредственно над асимптотой. Таким образом, в этом случае граница преддиссоциации не совпадает с асимптотой α' , т. е. с границей диссоциации, а лежит выше. Ниже точки пересечения, но выше асимптоты, меядуядерное расстояние должно было бы значительно измениться для того, чтобы мог произойти переход без излучения, что невозможно согласно принципу Франка-Кондона.

Три случая *а*, *б* и *в* включают в себя также и те случаи, в которых точка пересечения лежит на левой ветви кривой α , т. е. в случаях *а* и *б*, когда α' имеет глубокий минимум, и в случае *в*, когда асимптота лежит значительно ниже, чем минимум α .

Согласно квантовой механике, мы должны допустить в случае *в* возможность прохождения через потенциальный барьер. Вследствие этого переход может произойти

¹⁾ В случае S_2 непосредственный переход из нормального состояния n на потенциальную кривую α' также наблюдается в виде сплошного спектра, лежащего в области меньших длин волн (см. выше). При поверхностном наблюдении кажется, что сплошной спектр примыкает к серии полос и принадлежит к ним. Однако в действительности спектр начинается задолго до точки схождения полос; это показывает, что данный спектр не имеет отношения к упомянутым полосам.

несколько ниже точки пересечения, так как собственные функции двух состояний здесь уже до некоторой степени перекрываются между собой (см. фиг. 162). Вообще говоря, эта поправка не составляет очень большой разницы, так как для движения ядер еще применима с хорошей степенью приближения классическая механика. Однако если потенциальный барьер очень тонок, то в результате прохождения через этот барьер преддиссоциация может происходить значительно ниже точки пересечения, хотя и с меньшей вероятностью, чем выше этой точки. Поэтому следует ожидать, что в таком случае диффузность в спектре поглощения или ослабление интенсивности в спектре испускания не будет максимальной при длинах волн, отвечающих точке C , но будет сильнее всего на некотором малом расстоянии от границы преддиссоциации. К такому случаю, повидимому, относится первая граница преддиссоциации S_2 (см. фиг. 16) [317]. Здесь диффузность вращательных линий полосы $10 \rightarrow 0$ можно обнаружить при средней дисперсии только при усилении поглощения (см. стр. 296), тогда как расширение линий следующей полосы $11 \rightarrow 0$ при той же дисперсии хорошо заметно (см. фиг. 16). Кроме таких довольно редких случаев, преддиссоциация возникает, как правило, с максимальной вероятностью даже в случае $I\alpha$, причем, как и в случаях Ia и Ib , вероятность перехода уменьшается при увеличении расстояния от границы.

Согласно предыдущим рассуждениям (см. стр. 220), если пересечение потенциальных кривых двух состояний одинакового рода имеет место только в некотором приближении, то при более точном решении волнового уравнения (т. е. в более высоком приближении), вследствие взаимного отталкивания двух „первоначальных“ состояний, это пересечение отсутствует. При обсуждении первого случая преддиссоциации пересечение потенциальных кривых всегда понимается (по крайней мере для $\Delta\Lambda = 0$) в приближенном смысле, т. е. как пересечение в некотором грубом приближении.

В первом случае преддиссоциация всегда происходит в результате такого же взаимодействия состояний, что и приводящее к отталкиванию состояний (это взаимодействие объясняется членами волнового уравнения, которые вначале не принимаются во внимание).

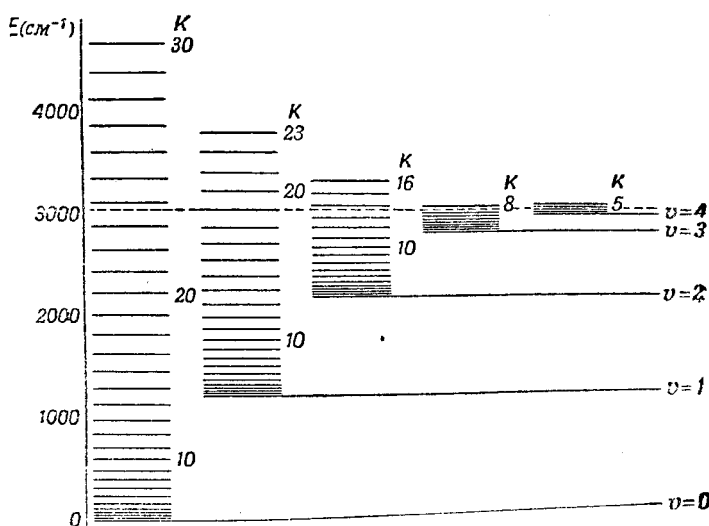
Как мы видели выше (см. стр. 219), колебательные уровни вблизи точки пересечения нельзя приписать какой-либо одной из двух „первоначальных“ потенциальных кривых (электронные состояния); они принадлежат частично к одной потенциальной кривой, частично — к другой. Вообще говоря, их нельзя приписывать к одной определенной из результирующих (адиабатических) потенциальных кривых, даже если эти последние не пересекаются при $\Delta\Lambda = 0$. Поэтому уровни энергии системы, лежащие над нижней из двух асимптот и вблизи точки пересечения первоначальных кривых, являются диффузными (т. е. отчасти непрерывными, а отчасти дискретными). Однако, если взаимодействие между двумя „первоначальными“ состояниями так велико, что результирующие потенциальные кривые лежат на большом расстоянии одна от другой (т. е. „первоначальные“ кривые являются грубым приближением), то колебательные уровни можно с определенностью приписать тому или другому результирующему электронному состоянию, и над нижней из двух асимптот диффузных уровней не будет. Таким образом, первый случай преддиссоциации имеет место только тогда, когда взаимодействие между первоначальными состояниями сравнительно мало или, другими словами, когда результирующие потенциальные кривые почти пересекаются (см. фиг. 130). Этим оправдывается та упрощенная терминология, которой мы пользовались в предыдущем изложении.

Хотя первый случай преддиссоциации при сильном взаимодействии между двумя первоначальными состояниями невозможен, третий случай преддиссоциации может все же иметь место для каждого из результирующих уровней. Однако на основании предыдущих рассуждений очевидно, что между случаями I и III не существует резкой границы. Мы считаем в каком-либо частном примере, что имеем дело с тем или другим случаем, до некоторой степени в зависимости от выбора „первоначальных“ состояний. В большинстве случаев, которые наблюдались до сих пор, этот вопрос, повидимому, удастся решить (см., например, Бюттенбендер и Герцберг [147]).

Интересный пример случая $I\alpha$ (см. фиг. 163, а) был найден [137] для JSI . Здесь взаимодействие оказывается достаточно сильным, чтобы дать два таких результирующих состояния, которые изображены на фиг. 130, г. Тем не менее, здесь имеется еще значительное смещение состояний, которое дает диффузные уровни.

Случай III (преддиссоциация посредством вращения); эффективные потенциальные кривые. Для случая преддиссоциации посредством вращения правила отбора Кронига, очевидно, всегда выполняются, так как молекула остается в том же электронном состоянии. Это означает, что условия $\Delta\Lambda = 0$ и $\Delta S = 0$, а также условия симметрии всегда выполняются для одинаковых J . Поэтому преддиссоциация может возникнуть, как только будет достигнута граница диссоциации. Несмотря на это, во многих случаях резкие вращательные уровни наблюдались значительно выше границы диссоциации. На фиг. 164 приведены наблюдаемые

вращательные уровни HgH . Они обрываются, но несколько выше границы диссоциации, на высоте, различной для различных колебательных уровней. Объяснение этому факту следует искать в принципе Франка-Кондона [538].



Фиг. 164. Наблюдаемые (устойчивые) вращательные уровни HgH , соответствующие различным колебательным уровням нормального состояния $^2\Sigma$ (Гультен [342]).

Дублетное расщепление не показано. Пунктирная линия дает положение границы диссоциации.

Рассмотрим, на основе классической механики, неколеблущуюся молекулу, находящуюся в различных вращательных состояниях. Междукерное расстояние r принимает значение r_c , при котором центробежная сила равна силе притяжения; так как центробежная сила

$$\mu r \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 = \frac{\left[\mu r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) \right]^2}{\mu r^3} = \frac{P^2}{\mu r^3},$$

то

$$\frac{P^2}{\mu r_c^3} = U'_0(r_c), \quad (7.3)$$

где P — момент количества движения; μ — приведенная масса; $U'_0(r_c)$ — производная потенциальной энергии $U_0(r)$, т. е. сила притяжения в невращающейся молекуле на расстоянии r_c .

Из этого соотношения мы можем определить равновесное расстояние r_c вращающейся молекулы, которое, естественно, больше, чем r_e ¹⁾.

Если молекула совершает колебания относительно нового положения равновесия, то восстанавливающая сила (обуславливающая эти колебания) будет равна (без учета ее знака)

$$U'_0(r) - \frac{P^2}{\mu r^3}.$$

¹⁾ Об этом различии между r_c и r_e мы упоминали выше при рассмотрении нежесткого ротатора (см. стр. 78). Наличием этого различия обусловлено введение вращательной постоянной D .

Эта величина представляет собой производную от функции

$$U(r) = U_0(r) + \frac{P^2}{2\mu r^2}, \quad (7.4)$$

которая должна поэтому играть ту же роль для вращающейся молекулы (в отношении зависимости от r), какую играет величина $U_0(r)$ для невращающейся молекулы. Таким образом, $U(r)$ представляет собой эффективную энергию для вращающейся системы; ее минимум определяет положение равновесия r_c , а ее производная — восстанавливающую силу.

Выражение $P^2/2\mu r^2 = P^2/2I$ представляет собой кинетическую энергию вращения, которая, согласно квантовой механике, равна (в см^{-1})

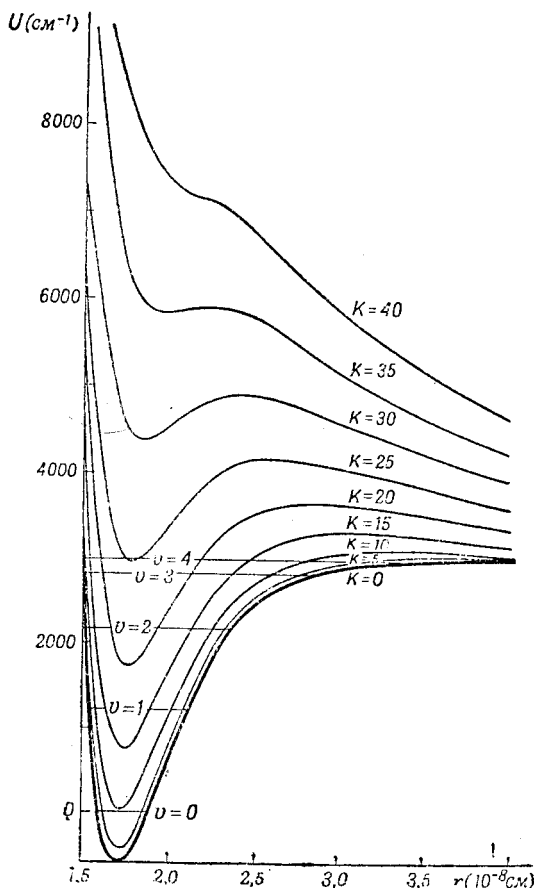
$$(h/8\pi^2 c \mu r^2) J(J+1).$$

Здесь J является константой для данного состояния. Таким образом, мы получаем следующее значение для эффективной потенциальной энергии (в см^{-1}):

$$U_J(r) = U_0(r) + \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} J(J+1). \quad (7.5)$$

В случае Гунда b число J , конечно, заменяется на число K , так как вращательная энергия в первом приближении зависит только от K (см. стр. 165). На фиг. 165 проведены вычисленные по формуле (7.5) эффективные потенциальные кривые для различных значений K в случае нормального состояния $^2\Sigma$ молекулы HgH . При больших r все кривые асимптотически приближаются к одному и тому же значению, отвечающему диссоциации $[U_0(\infty)]$. Однако, в противоположность $U_0(r)$, кривые $U_J(r)$ [или $U_K(r)$] для J (или K) > 0 проходят сначала (в направлении уменьшения r) через максимум, а затем через минимум, соответствующий положению равновесия. При увеличении J (или K) минимум становится более плоским и, наконец, в точке перегиба совпадает с максимумом. Высшие вращательные уровни уже не имеют максимума и минимума. Таким образом, в этих состояниях молекула является механически неустойчивой, как и в случае неустойчивых электронных состояний.

Из фиг. 165 можно видеть, что устойчивое молекулярное состояние все еще возможно даже для вращательных энергий, лежащих значи-



Фиг. 165. Эффективные потенциальные кривые HgH в нормальном состоянии (Вилларс и Кондон [686]).

Указанные колебательные уровни относятся к нижней кривой с $K=0$. Для остальных кривых эти уровни смещены вверх на величину, равную разности высот минимумов.

тельно выше границы диссоциации, так как эти состояния отделены от диссоциированного состояния высоким потенциальным барьером; при этом квантовомеханическое прохождение через барьер практически исключено, так как в противном случае междядерное расстояние должно было бы внезапно очень сильно увеличиться, а это невозможно согласно принципу Франка-Кондона.

Из рассмотрения фиг. 165 можно также убедиться, что чем сильнее колеблется молекула, тем меньше значение J , при котором может быть преодолен потенциальный барьер, т. е. при котором возможно разложение. Отсюда следует, что энергия (и значение J) последнего устойчивого вращательного уровня уменьшается с увеличением v и для последнего колебательного уровня лежит лишь немного выше границы диссоциации. Это в точности соответствует наблюдениям над HgH (см. фиг. 164). Точки обрыва приблизительно совпадают с теми, которые получаются из фиг. 164, если прибавить к минимуму каждой потенциальной кривой чистую колебательную энергию (включая энергию нулевого состояния).

Молекула HgH диссоциирует, находясь в нижнем (нормальном) состоянии. Тот факт, что наблюдается обрыв, а не диффузность линий (как можно было бы ожидать) объясняется именно тем, что высшие вращательные состояния совершенно неустойчивы. Поэтому переход в одно из этих состояний из дискретного вращательного состояния дает только сплошной спектр, общая интенсивность которого равна интенсивности только одной вращательной линии и поэтому оказывается ненаблюдаемой.

На фиг. 166 представлена энергия, отвечающая максимумам эффективных потенциальных кривых, в функции от $K(K+1)$. Полученная кривая пересекает ось ординат в точке $U_0(\infty)$. Если бы все максимумы соответствовали одному и тому же значению r , то кривая представляла бы собой прямую линию, в чем можно убедиться и непосредственно из (7.5). То, что мы не получаем прямой линии, показывает, что при уменьшении K максимум сдвигается в сторону больших значений. В точке, соответствующей $K=0$, кривая на фиг. 166 имеет горизонтальную касательную. До тех пор, пока мы пренебрегаем квантовомеханическим прохождением через потенциальный барьер (см. ниже), наблюдаемые точки обрыва, очевидно, должны лежать на этой кривой. На фиг. 166 эти точки обозначены маленькими кружками. Обратно, из наблюдаемых точек обрыва можно получить энергию асимптоты $U_0(\infty)$ путем экстраполяции к $K(K+1)=0$; в этой точке касательная к кривой должна быть горизонтальной [147], [622]. Шмид и Герз называют кривые, подобные той, которая изображена на фиг. 166, предельными кривыми диссоциации.

В тех редких случаях, когда потенциальная кривая и при отсутствии вращения имеет максимум (см. стр. 221), по крайней мере для малых K (или J), все максимумы соответствующих эффективных потенциальных кривых лежат при одном и том же значении r , и предельная кривая диссоциации представляет собой прямую линию, пересекающую ось ординат под некоторым углом. Таким образом, если можно определить ход предельной кривой диссоциации, то можно решить, имеет ли потенциальная кривая данного состояния максимум или нет (см. Герцберг [313]). Например в случае $\text{AlH}(\text{AlD})$ предельная кривая будет представлять собой прямую линию, если построить зависимость точек обрыва в верхнем состоянии II фиолетовых полос от $J(J+1)$. Отсюда следует, что это состояние имеет потенциальную кривую с максимумом даже при отсутствии вращения [317].¹⁾ Значение r , соответствующее максимуму, можно определить из наклона прямой. В этом случае точка пересечения с осью ординат дает не энергию, соответствующую асимптоте потенциальной кривой $[U_0(\infty)]$, а энергию, соответствующую максимуму²⁾.

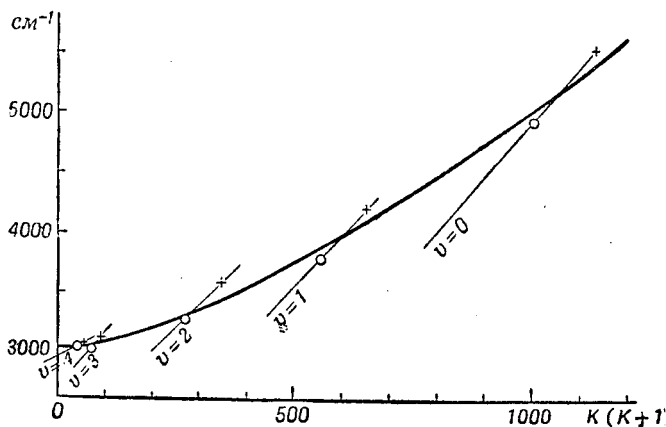
При преддиссоциации, отвечающей случаю III, при достаточно сильном вращении молекула в нулевом приближении (т. е. с классической точки зрения) неустойчива даже при отсутствии взаимодействия состояний, необходимого для преддиссоциации, соответствующей случаю I. Таким образом, происходит разложение без какого-либо „перехода“ из одного состояния в другое³⁾. Мы должны, однако, принять во внимание квантово-

¹⁾ Такой же максимум имеют потенциальные кривые, отвечающие состоянию I II молекулы AlD и BH [818]. См. также [805]. (Прим. ред.)

²⁾ Третий случай преддиссоциации для потенциальной кривой, имеющей максимум, конечно, эквивалентен случаю I в (см. ниже), так как всегда можно считать, что максимум образуется в результате пересечения двух потенциальных кривых, соответствующих нулевому приближению (см. фиг. 130, 2).

³⁾ Этот процесс поэтому часто называют „диссоциацией путем вращения“. Мы пользуемся здесь термином „преддиссоциация путем вращения“, чтобы указать на тесную

механическое прохождение через потенциальный барьер. Вследствие этого „туннельного эффекта“ „переход“ в диссоциированное состояние может иметь место даже тогда, когда колебательный уровень лежит несколько ниже максимума соответствующей эффективной потенциальной кривой (например, $v=1$ для $K=20$ на фиг. 165). Этот переход проявляется в расширении уровня. Поэтому, если преддиссоциация имеет место в верхнем состоянии системы полос, то обрыв в спектре испускания соответствует несколько меньшему значению J , чем это следовало бы ожидать на основании эффективных потенциальных кривых. В то же время в спектре поглощения появляются все возможные вращательные линии; однако последние вращательные линии, отсутствующие в спектре испускания, являются диффузными. Их ширина очень быстро увеличивается (считая от последних линий, присутствующих в спектре испускания) с увеличением J (или K), так как средняя продолжительность жизни представляет собой экспоненциальную функцию



Фиг. 166. Предельная кривая диссоциации для нормального состояния $^2\Sigma$ HgH.

Наклонными прямыми линиями изображены вращательные уровни данного колебательного состояния (среднее из двух компонент дублета F_1 и F_2).

площади F , стрезаемой от потенциального барьера прямой, отвечающей данному уровню энергии (см. стр. 294).

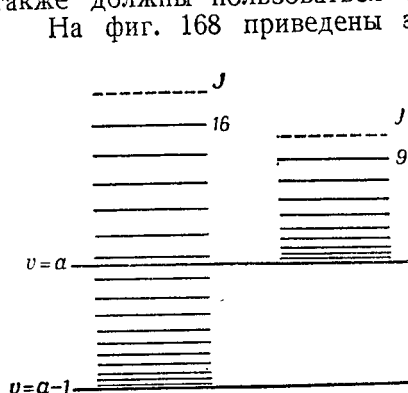
Это явление подробно исследовалось, например, в случае AlH [215]. В спектре испускания (при низком давлении) фиолетовые полосы AlH с $v'=1$ внезапно обрываются при $J'=7$ (см. фиг. 28), тогда как в спектре поглощения эти полосы наблюдаются до $J'=16$, причем увеличение ширины становится заметным с $J'=12$. Таким образом, благодаря влиянию туннельного эффекта, спектры испускания и поглощения молекул гидридов довольно сильно различаются между собой. С другой стороны, в случае тяжелых молекул, таких, как N_2 , P_2 и S_2 , этот эффект сказывается гораздо слабее. На практике обычно можно пользоваться потенциальными кривыми, не принимая во внимание прохождения через потенциальный барьер.

Эффективными потенциальными кривыми приходится также пользоваться в случае нецентральных столкновений двух атомов (см. стр. 285), так как при нецентральных столкновениях, конечно, возникает некоторый момент количества движения. Из кривых фиг. 165 можно видеть, что при нецентральной столкновении сталкивающиеся атомы могут не попасть в область взаимного притяжения (т. е. в область положительного наклона эффективной потенциальной кривой), если скорость атомов мала.

Влияние вращения в случае I. В некоторых случаях, принадлежащих, вне всякого сомнения, к первому типу преддиссоциации (как, например, в случае ультрафиолетовых полос P_2), обрыв вращательной структуры наблюдался не только для одного, но и для двух и более соседних

связь с преддиссоциацией, а также потому, что разложение может иметь место несколько ниже классической границы неустойчивости в результате „перехода“ в диссоциированное состояние. Кроме того, возможны также случаи (которые в действительности и наблюдались), когда очень трудно (а иногда и невозможно) решить, имеем ли мы дело с первым или с третьим типом преддиссоциации.

колебательных уровней (конечно, при соответственно более высоком значении J для более низких колебательных уровней). Точное определение значений энергии показывает, что точки обрыва в низших колебательных уровнях лежат при несколько более высоких значениях энергии, как показано схематически на фиг. 167. Это объясняется, повидимому, тем, что в случае I вместо обычных потенциальных кривых мы также должны пользоваться эффективными потенциальными кривыми.



Фиг. 167. Обрыв в двух соседних колебательных уровнях в первом случае преддиссоциации.

Первый уровень, отсутствующий в спектре испускания, изображен пунктирной линией.

Пусть $v=a$ — последний колебательный уровень, наблюдающийся перед точкой обрыва, J_a — значение J для последнего наблюдаемого вращательного уровня и E_a — соответствующее ему значение энергии; пусть, далее, J_{a-1} — значение J и E_{a-1} — значение энергии последнего вращательного уровня в колебательном состоянии $v=a-1$ ($J_{a-1} > J_a$ и $E_{a-1} > E_a$; см фиг. 167). Тогда, согласно (7.5), разность энергий между двумя точками обрыва будет равна

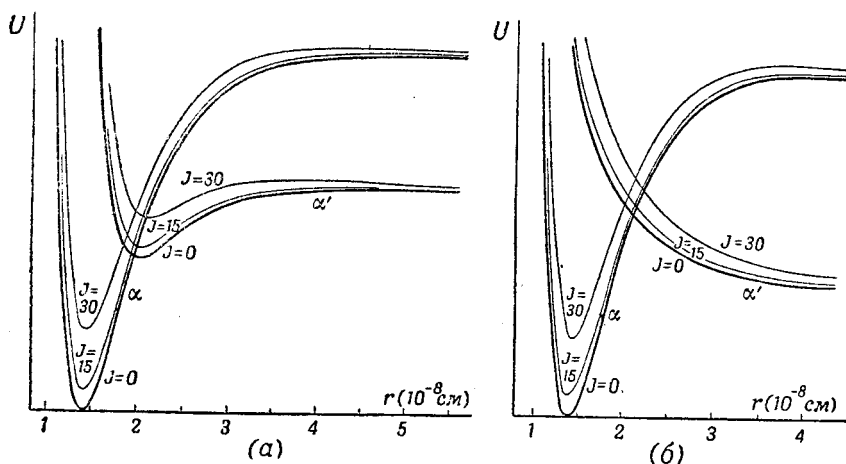
$$\Delta E = E_{a-1} - E_a = B J_{a-1}(J_{a-1} + 1) - B J_a(J_a + 1). \quad (7.6)$$

Здесь предполагается, что максимумы потенциальной кривой для двух значений J лежат приблизительно при одном и том же значении r . Значения J_a , J_{a-1} и ΔE могут быть взяты из опыта. Пользуясь (7.6), можно определить B и, следовательно, соответствующее максимуму приближенное значение r^1). После этого мы сразу можем решить, с каким из двух возможных случаев, Ib или Ia, мы имеем дело, так как в случае Ib меядерное расстояние r имеет величину, соответствующую правой части потенциальной кривой дискретного состояния, тогда как в случае Ia максимум потенциальной кривой лежит при значительно большем значении r (см. фиг. 168). Случай Ia будет аналогичен случаю Ib,

В случае Ib граница преддиссоциации лежит выше границы диссоциации, причем расстояние между границами может быть иногда очень

¹⁾ Так как „истинный“ обрыв может находиться между последним наблюдаемым и первым ненаблюдаемым уровнем, то удобнее всего сначала подставить значения J последних наблюдаемых уровней в (7.6), а затем значения J первых выпадающих уровней, после чего берется среднее из полученных таким путем значений B (или r).

велико; с другой стороны, в случае Ib это расстояние очень мало, причем можно даже определить его верхний предел (Герцберг [311]). Согласно (7.5), максимум эффективной потенциальной кривой для J_a лежит выше потенциальной кривой $U_0(r)$ на величину $B J_a(J_a + 1)$, где B — вращательная постоянная [$U_0(r)$, для случая Ib, меньше, чем энергия, отвечающая границе диссоциации]. Так как значение r , соответствующее максимуму, обычно велико, $B J_a(J_a + 1)$ очень мало. Поэтому полученная таким путем граница диссоциации лежит в очень узких пределах. Аналогичным образом можно определить верхнее и нижнее предельные значения для границы диссоциации в случае III.



Фиг. 168. Эффективные потенциальные кривые, соответствующие преддиссоциации типа Ib и Ia.

Две (или более) точки обрыва в случае Ib должны лежать на предельной кривой диссоциации (см. стр. 308 и фиг. 166) для состояния α' , которое обуславливает преддиссоциацию. Вышеописанный прием определения нижнего предельного значения для границы диссоциации соответствует аппроксимированию предельной кривой прямой линией. Если наблюдаются не две точки обрыва, а несколько, то можно получить еще лучшее приближение, пользуясь вместо прямой линией кривой, имеющей горизонтальную касательную в точке, соответствующей $J=0$. В случае Ia точки сбыва, отложенные на графике в функции от $J(J+1)$, лежат на прямой линии, а не на такой предельной кривой (как в случае максимума потенциальной кривой; см. выше).

Большинство случаев, когда точка обрыва наблюдалась в двух (или более) последовательных уровнях, принадлежит к случаю Ib или III. Это понятно, так как в случае Ia величины ΔE в (7.6) и J_{a-1} настолько велики, что рассматриваемые вращательные уровни не должны, вообще говоря, наблюдаться даже при отсутствии преддиссоциации.

Нарушение правил отбора Кронига: индуцированная преддиссоциация. Для переходов без излучения правило отбора $\Delta S=0$ справедливо только в той мере, в какой оно справедливо для переходов с излучением. Переходы без излучения, запрещенные согласно этому правилу, будут поэтому наблюдаться с малой вероятностью, особенно в случае тяжелых молекул. Так как в случае вполне разрешенной преддиссоциации средняя продолжительность жизни рассматриваемого состояния равна приблизительно 10^{-11} сек., то переход с $\Delta S \neq 0$ (интеркомбинация) может уменьшить продолжительность жизни настолько, что будет иметь место обрыв или, по крайней мере, падение интенсивности в спектре испускания. Действительно, наличие преддиссоциации в ультрафиолетовых полосах P_2 и в полосах Андстрема CO можно объяснить только интеркомбинацией [311], [165].

Тэрнер [670] показал, что наблюдаемое тушение флуоресценции J_2 магнитным полем объясняется также запрещенной преддиссоциацией, индуцированной магнитным полем. Теория этого явления была дана Ван-Флеком [680]. Он показал, что правило отбора $\Delta J=0$ в магнитном поле уже не соблюдается достаточно строго и что, вследствие этого, верхнее

состояние полос J_2 может перейти в одно из состояний, приводящих к нормальным атомам; переход в это состояние при отсутствии поля не мог бы произойти, если бы правило отбора $\Delta J = 0$ соблюдалось строго (см. также [274], [248], [625], [639], [604a]).

Тэрнер [672] показал также, что запрещенная преддиссоциация J_2 может возникнуть (индуцироваться) в результате добавления аргона при высоком давлении. При этих условиях в спектре флуоресценции наблюдается тушение тех полос J_2 , верхнее состояние которых лежит выше границы преддиссоциации. Тэрнер [678] действительно наблюдал появление свободных атомов в результате такой индуцированной преддиссоциации (обнаруживаемой по поглощению атомных линий люда).

Вспоследствия преддиссоциация, индуцированная столкновениями (т. е. при высоком давлении постороннего газа или самого газа), была обнаружена и подробно исследована в ряде случаев как в спектрах испускания, так и в спектрах поглощения. Небольшое расширение линий, вызываемое индуцированной преддиссоциацией, обнаруживается в спектре поглощения при помощи вышеупомянутого эффекта (см. стр. 295), заключающегося в том, что широкие линии кажутся при малой и средней дисперсиях более интенсивными, чем узкие (резкие) линии. Вследствие этого интенсивность рассматриваемых полос ненормально растет с увеличением давления, т. е. рост интенсивности происходит быстрее, чем это соответствует закону Ламберта-Бэра [461]. Преддиссоциация, индуцированная давлением, наблюдалась в случаях J_2 [672], [673], [461], [413], N_2 [395], Br_2 [412], [73], NO [723], [414], S_2 [411], [448], [597], Te_2 [409], [597] и Se_2 [597].

Следует заметить, что расширение линий, увеличивающееся при увеличении давления, а также обрыв в спектре испускания, появляющийся при высоком давлении, могут вызываться не только индуцированной преддиссоциацией, но и другими причинами (см., например, Франк, Шпонер и Теллер [232]). Не всегда легко решить, действительно ли имеет место индуцированная преддиссоциация.

Влияние условий возбуждения на обрыв полос. Мэрикофер [503a] впервые обнаружил, что полосы AlH , которые обрываются при некоторых условиях возбуждения вследствие преддиссоциации, не обрываются при других условиях возбуждения. Бенгтсон-Кнаве и Ридберг [87], изучившие этот эффект более подробно, приписали его влиянию давления, так как они нашли, что обрыв появляется при дуговом разряде между электродами (Al) при низком давлении H_2 , а при высоком давлении обрыва не происходит. Однако обрыв полос AlH в ореоле дуги не наблюдается даже при очень низком давлении [503a], тогда как в середине дуги эти полосы обрываются при том же самом давлении.

Согласно Фаркасу [212], это явление объясняется тем, что в случае дуги при высоком давлении и в ореоле дуги даже при сравнительно низком давлении почти достигается тепловое равновесие. При обычном возбуждении путем электронных столкновений, при низком давлении, каждая возбужденная молекула, вообще говоря, будет или излучать или преддиссоциировать. Таким образом, если вероятность перехода без излучения велика, то интенсивность излучения из преддиссоциирующих уровней будет очень мала по сравнению с интенсивностью излучения из непреддиссоциирующих уровней, так как вероятность возбуждения обеих групп уровней, грубо говоря, одинакова. Однако при тепловом равновесии только незначительная часть возбужденных молекул излучает или преддиссоциирует. Большая часть молекул теряет свою энергию возбуждения путем столкновений, прежде чем могло бы иметь место излучение или преддиссоциация. Вследствие этого число молекул, которые действительно излучают, зависит только от вероятности излучения, а не от вероятности перехода без излучения. Таким образом, интенсивность линий, связанных с преддиссоциирующими вращательными уровнями, имеет тот же порядок величины (в соответствии с кривой теплового распределения), как и интенсивность линий, связанных с непреддиссоциирующими уровнями. Мы имеем здесь, однако, такое же увеличение ширины линий, как и в спектре поглощения (см. стр. 309).

Таким образом, это явление косвенным образом зависит от давления, так как скорость, с которой устанавливается тепловое равновесие, увеличивается с увеличением давления. Оно сильно зависит также от различных способов возбуждения при одинаковом давлении.

„Эффект давления“, подобный тому, который наблюдался для AlH , наблюдался также для полосы CaH (см. фиг. 27) [272] и для соответствующей полосы SrH [345]. Этот эффект должен иметь место для всех случаев обрыва, если эти случаи можно изучить в условиях, близких к тепловому равновесию. Ольсон [546] показал, что даже при сравнительно низком давлении вышеупомянутая полоса CaH не обрывается при строго тепловом возбуждении.

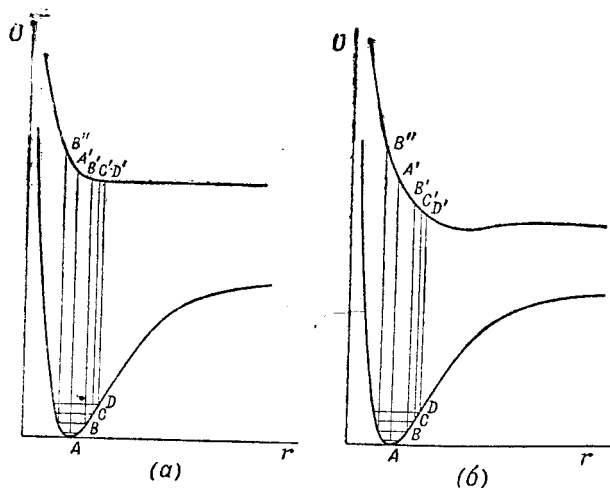
Более подробное рассмотрение этого эффекта можно найти у Герцберга [309] и у Ольсона [548].

Позднее Шулер, Гольнау и Габер [626a] предложили несколько другое объяснение „эффекта давления“ в AlH . Однако их предположение о том, что обрыв при низком давлении нельзя объяснить преддиссоциацией, не кажется правдоподобным¹⁾.

¹⁾ Об особенностях AlH (а также AlD) и о механизме образования этих молекул в условиях дуги, см. также [904], [872] и [873]. (Прим. ред.)

д) Другие диффузные молекулярные спектры

Как уже упоминалось выше, кроме рассмотренных нами спектров преддиссоциации, существует также и другой тип диффузных полосатых спектров, когда полосы являются диффузными в строгом смысле слова и не имеют неразрешенной тонкой структуры. Примером такого типа спектров может служить спектр Hg_2 , приведенный на фиг. 17. В противоположность спектрам преддиссоциации, здесь имеют место симметричные флуктуации интенсивности (как в спектре испускания, так и в спектре поглощения). Эти спектры не являются продолжением серии дискретных полос, а возникают независимо от них. Обрыв в спектре испускания также не имеет места.



Фиг. 169. Потенциальные кривые, поясняющие процесс возникновения диффузных полос.

Было найдено, что этот тип диффузных полосатых спектров представляет собой только частный случай сплошных спектров, возникающих в результате комбинации неустойчивого и устойчивого состояний [716], [644], [428].

Если, например, при переходе из устойчивого нормального состояния в неустойчивое (в спектре поглощения) потенциальная кривая неустойчивого состояния почти горизонтальна до сравнительно малых значений r (фиг. 169,а), то сплошной спектр, соответствующий переходу из состояния $v''=0$, будет очень узким, вследствие принципа Франка-Кондона, и будет иметь вид диффузной полосы (см. стр. 281). Если при более высоких температурах будут заметно возбуждены высшие колебательные уровни нормального состояния, то каждой точке поворота этих колебательных уровней будет соответствовать узкий сплошной спектр поглощения. Если верхняя потенциальная кривая достаточно близка к горизонтальной прямой, то узкие континуумы (AA' , BB' , ... на фиг. 169,а), соответствующие правым точкам поворота, будут отделены один от другого некоторым расстоянием. Мы будем наблюдать, таким образом, серию диффузных полос, расстояние между которыми уменьшается в сторону больших длин волн. В то же самое время интенсивность в этой серии, конечно, быстро уменьшается благодаря множителю Больцмана (если колебательные кванты не очень малы).

Вследствие того, что потенциальная кривая верхнего состояния идет вверх при дальнейшем уменьшении меядерных расстояний,

континуумы, соответствующие левым точкам поворота колебательного движения в нижнем состоянии, будут гораздо выше и будут перекрывать один другой. Поэтому они обычно имеют вид одного континуума, лежащего с коротковолновой стороны диффузных полос. Такие случаи наблюдались, например, для щелочногалогидных солей [644]. В этом случае в верхнем состоянии происходит диссоциация на нормальные атомы (см. стр. 275 и фиг. 151,б). Волновое число полосы с самой короткой длиной волны, соответствующей переходу из состояния $v''=0$, непосредственно дает теплоту диссоциации молекулы на нормальные атомы (см. фиг. 169,а). Такие же полосы наблюдались в спектре испускания в щелочногалогидных пламенах [93]. Эти спектры соответствуют рекомбинации двух атомов (атома щелочного элемента и атома галогена), т. е. образованию молекулы (см. стр. 287).

Верхняя потенциальная кривая в рассматриваемой области только в очень редких случаях идет строго горизонтально. Однако, если эта кривая имеет небольшой наклон, вышеприведенные рассуждения остаются практически неизменными (фиг. 169,б). Как можно видеть из диаграммы, единственное различие состоит в том, что отдельные диффузные полосы будут шире и расстояние между ними будет уменьшаться быстрее, чем расстояние между колебательными уровнями нормального состояния [428].

По аналогии с вышеприведенными рассуждениями, если поменять местами верхнее и нижнее состояния на фиг. 169, мы должны ожидать появления диффузных полос как в спектрах поглощения, так и в спектрах испускания, например, в случае молекул, которые имеют в нормальном состоянии только связь Ван-дер-Ваальса (см. стр. 276 и далее). Эти полосы наблюдались для тех же молекул, что и рассмотренные нами выше (стр. 283 и далее) сплошные спектры (с которыми они, действительно, тесно связаны), например, для молекулы Hg_2 вблизи длинноволнового конца сплошного спектра, примыкающего к резонансной линии $2537 \text{ \AA}$ (см. фиг. 17). Такие диффузные полосы соответствуют в спектре поглощения центральным или приблизительно центральным соударениям нормальных атомов (см. стр. 284), а в спектре испускания — переходам с различных колебательных уровней возбужденного устойчивого молекулярного состояния в неустойчивое нормальное состояние. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в [218], [428], [537], [42].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ДИССОЦИАЦИИ

На основании рассуждений, приведенных в разделах 1 и 2, очевидно, что исследования сплошного и диффузного спектров, схождения полос и обрыва в системах полос могут привести к важным выводам относительно процессов диссоциации в двухатомных молекулах и, в частности, к определению теплот диссоциации.

В согласии с принятыми в химии определениями, мы рассматриваем теплоту диссоциации D_0 двухатомной молекулы как работу, которую надо затратить, чтобы разложить молекулу, находящуюся на наинизшем уровне ($v=0$, $J=0$) электронного нормального состояния, на нормальные атомы¹⁾ (что соответствует теплоте диссоциации молекулы при температуре $T=0^\circ K$). Молекула имеет также определенную теплоту диссоциации в каждом из своих возбужденных электронных состояний; эта

¹⁾ Мы должны отличать от этой величины энергию диссоциации D_e , которая соответствует минимуму потенциальной кривой (см. стр. 75) и которая интересна лишь с теоретической точки зрения.

теплота диссоциации соответствует диссоциации молекулы, находящейся на наименьшем уровне данного электронного состояния, при увеличении ее колебательной энергии (без изменения электронного состояния). В результате диссоциации могут получиться нормальные или возбужденные атомы¹⁾. Каждая комбинация состояний двух атомов соответствует определенной границе диссоциации, к которой, вообще говоря, принадлежит несколько молекулярных состояний (см. гл. VI, раздел 1).

Спектроскопическое определение теплоты диссоциации молекулы производится всегда в два этапа: 1) определение энергии границы диссоциации (или несколько границ диссоциации) по отношению к нормальному состоянию и 2) определение продуктов диссоциации. Если положение E_d границы диссоциации и энергетическое состояние продуктов диссоциации (энергия возбуждения A) известны, то этого достаточно для определения теплоты диссоциации молекулы. Мы должны только вычесть энергию возбуждения продуктов диссоциации из энергии границы диссоциации (см., например, фиг. 83, в), т. е. теплота диссоциации молекулы будет равна

$$D_0 = E_d - A. \quad (7.7)$$

В дальнейшем мы рассмотрим оба эти этапа отдельно.

а) Определение границ диссоциации

Нам уже приходилось иметь дело с большей частью методов определения границ диссоциации. Мы подытожили здесь эти методы, добавив к ним еще и некоторые другие.

1. Схождение полос. Очень точное и надежное значение энергии, отвечающей границе диссоциации, можно получить, наблюдая в спектре поглощения границу схождения полос с примыкающим к ней сплошным спектром³⁾. Положение границы схождения, т. е. начало сплошного спектра, соответствует границе диссоциации данного возбужденного состояния молекулы⁴⁾. Такие границы схождения наблюдались, например, в случае молекулы галогенов (см. фиг. 15), а также O_2 и H_2 .

2. Экстраполяция к границам схождения. Для многих случаев, когда исследование спектра поглощения невозможно или когда схождение полос не наблюдается, Бердж и Шпонер [113] предложили метод, заключающийся в определении границы схождения экстраполяционным

¹⁾ Возможно, что нормальное электронное состояние при увеличении колебательной энергии (без изменения электронного состояния) не даст нормальных атомов. Энергия диссоциации нормального состояния не является в этом случае энергией диссоциации молекулы в вышеупомянутом смысле. Однако такие случаи очень редки. Одним из таких случаев является молекула BeO , нормальным состоянием которой служит состояние $^1\Sigma$. Это состояние, согласно правилам Вигнера-Витмера, не может получиться из нормальных атомов $Be(^1S)$ и $O(^3P)$ ²⁾.

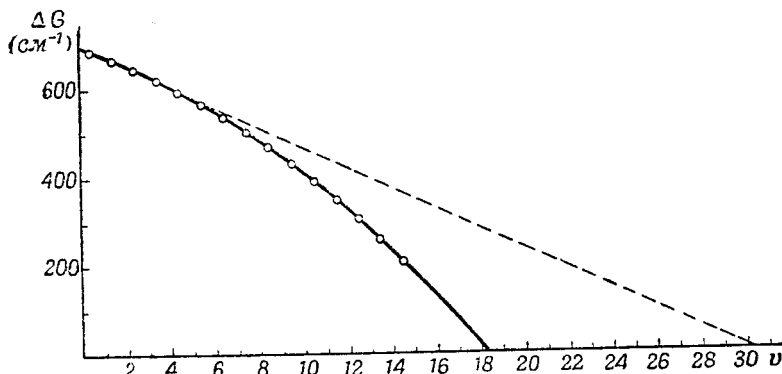
²⁾ См. также [797]. (Прим. ред.)

³⁾ В принципе, граница схождения с примыкающим к ней сплошным спектром возможна также и в спектре испускания, однако такой случай до сих пор не наблюдался.

⁴⁾ Мы должны, однако, учитывать некоторую вероятность того, что верхнее состояние будет иметь потенциальную кривую с максимумом (см. фиг. 130, 2). В этом случае следует ожидать некоторых отклонений от закономерного хода колебательных квантов, а также вышеупомянутых (см. стр. 455) особенностей вращательной структуры, которые указывали бы на присутствие такого максимума. Мы не будем здесь обсуждать подробно эту возможность (см. Мэлликен [522] и Герцберг [313])⁵⁾.

⁵⁾ Известны также случаи, когда благодаря возмущениям колебательные уровни обнаруживают видимость схождения. Такой случай установлен, например, для верхнего состояния $^1\Pi$ молекулы C_2 [798]. (Прим. ред.)

путем. Исходя из тех случаев, когда схождение полос действительно наблюдается, мы можем приблизительно определить, как зависят колебательные кванты ΔG (т. е. расстояние между соседними полосами серии) от колебательного квантового числа. Из фиг. 170 мы видим, например, как ведет себя верхнее состояние ультрафиолетовых полос O_2 (см. также фиг. 49, для случая нормального состояния H_2). Если мы наблюдаем, например, только первые пять колебательных квантов, то мы можем определить другие колебательные кванты путем экстраполяции, как это показано пунктирной прямой. Можно видеть, что все найденные путем такой экстраполяции колебательные кванты при этом оказываются преувеличенными, однако приближенные значения этим путем все же можно получить.



Фиг. 170. Величина колебательных квантов (ΔG) в верхнем состоянии (${}^3\Sigma_u^-$) ультрафиолетовых полос O_2 , как функция v .

Данные взяты из работ Кэрри, Герцберга и Герцберг [176] и Кнауца и Балларда [406].

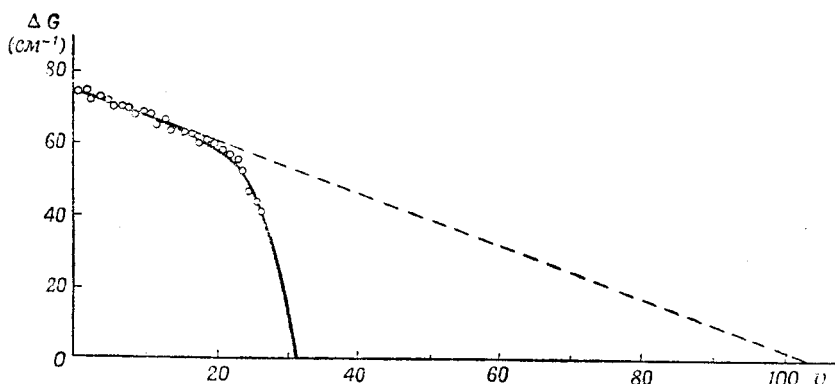
Согласно соотношению (3.69), теплота диссоциации равна сумме всех колебательных квантов, т. е. приблизительно равна площади, ограничиваемой кривой ΔG . Из фиг. 170 видно, что площадь, ограничиваемая линейно-экстраполированной кривой ΔG , не очень намного больше площади, ограничиваемой истинной кривой ΔG . Мы можем поэтому ожидать, что даже в тех случаях, когда наблюдается только несколько первых колебательных квантов, экстраполяция дает приближенное значение D_0 для рассматриваемого состояния. Аналитически, мы получаем теплоту диссоциации путем линейной экстраполяции, согласно (3.73). Метод экстраполяции, естественно, можно улучшить, если экстраполировать, например, не линейно, а согласно параболической формуле, т. е. если принять во внимание в формуле для наблюдаемых колебательных уровней члены более высоких степеней¹). Мы получим таким путем теплоту диссоциации того электронного состояния, которому соответствуют данные колебательные кванты. Чтобы определить энергию, соответствующую рассматриваемой границе диссоциации, мы должны прибавить к теплоте диссоциации энергию возбуждения электронного состояния.

Преимущество этого метода заключается в том, что его можно применить к каждому электронному состоянию любой двухатомной молекулы, если известно некоторое число колебательных уровней (по меньшей мере три). Полученные таким путем значения тем надежнее и

¹) Бердж [104] и Ридберг [608] предложили два других метода экстраполяции, которые, однако, не нашли еще общего применения.

точнее, чем меньше число экстраполированных колебательных квантов по сравнению с общим числом квантов. В предельном случае, когда наблюдаются почти все колебательные уровни, мы получаем вполне надежное и очень точное значение D_0 , даже при отсутствии сплошного спектра. Примером такого случая может служить молекула H_2 в нормальном состоянии (см. кривую ΔG на фиг. 49).

Так как изменение колебательных квантов может иметь другой характер, чем в случае O_2 , то значения D_0 , вычисленные только на основании небольшого числа колебательных квантов, всегда будут отличаться значительной неточностью, как это особенно ясно видно из кривой ΔG для состояния $^1\Pi$ молекулы K_2 (фиг. 171). Здесь кривизна кривой ΔG для больших значений v гораздо больше, чем кривизна кри-



Фиг. 171. Величина колебательных квантов (ΔG) в верхнем состоянии ($^1\Pi$) красных полос K_2 как функция v (Лумис и Нусбаум [464]).

Следует отметить, что величина колебательных квантов много меньше, чем в случае O_2 .

вой ΔG для O_2 (см. фиг. 170). Поэтому, если мы наблюдали в этом случае, скажем, только 10 колебательных квантов, то мы должны получить путем линейной экстраполяции (пунктирная прямая) слишком большое значение D_0 (а именно $D_0 = 3860 \text{ см}^{-1}$, тогда как истинное значение $D_0 = 1790 \text{ см}^{-1}$). Подобным же образом объясняется и тот факт, что в случае молекулы азота с помощью линейной экстраполяции колебательных квантов в нормальном состоянии было получено значение $D_0 = 11,5 \text{ V}$ [647], [648], тогда как полученное позднее действительное значение равно $7,38 \text{ V}$ (см. ниже). Отсюда следует, что если известно лишь небольшое число колебательных уровней, то методом экстраполяции нужно пользоваться очень осторожно. Недостаточно осторожное применение этого метода явилось в свое время причиной многих противоречий и ложных выводов.

Как можно видеть из вышеприведенных примеров (но не всегда), линейная экстраполяция дает слишком большое значение для теплоты диссоциации D_0 соответствующего электронного состояния, определяя, таким образом, верхнее предельное значение этой величины, тогда как высота последнего из наблюдаемых колебательных уровней дает нижнее предельное значение для $D_0^{(1)}$.

3. Длинноволновая граница сплошного спектра поглощения. Когда мы наблюдаем сплошной спектр поглощения, то, согласно предыдущим рассуждениям, длинноволновая граница этого спектра дает верхнее

¹⁾ Об экспериментальной проверке метода Берджа-Шпонер, см [787]. (Прим. ред.)

предельное значение рассматриваемой границы диссоциации. Следует, однако, заметить, что истинное значение может лежать значительно ниже этого верхнего предельного значения [230]. Мы уже видели, что если потенциальная кривая верхнего неустойчивого состояния имеет большую крутизну, то сплошной спектр, вследствие принципа Франка-Кондона, начинается на значительном расстоянии от теоретической длинноволновой границы (см. фиг. 152,а). Сплошной спектр имеет при этом очень большую протяженность, как это наблюдается, например, в случае галогидоводородов [263], [264]. Если, с другой стороны, сплошной спектр имеет очень малую протяженность (т. е. если он представляет собой диффузную полосу; см. стр. 313), то, наоборот, мы можем заключить, что потенциальная кривая отталкивания верхнего состояния идет почти горизонтально, и поэтому граница диссоциации лежит очень близко к длинноволновой границе сплошного спектра, как, например, в случае щелочногалогидных солей [644].

4. Граница преддиссоциации. Энергия, соответствующая границе преддиссоциации, непосредственно дает верхнее предельное значение энергии границы диссоциации молекулы в том ее состоянии, которое обуславливает преддиссоциацию¹⁾. Как мы уже видели, граница диссоциации может лежать значительно ниже (случай Iв). Только в случаях Ia, Ib и в случае III граница преддиссоциации (в „последнем“ колебательном уровне ниже границы) очень тесно совпадает с границей диссоциации. Таким образом, границу диссоциации можно определить из границы преддиссоциации только в этих случаях; в случае же Iв можно получить только верхнее предельное значение для границы диссоциации. Можно установить, с каким случаем мы имеем дело, если обрыв во вращательной структуре наблюдается не только в последнем, но и во втором от конца (и, возможно, в третьем от конца, и т. д.) колебательном уровне (см. стр. 309 и далее). Если мы найдем таким путем, какой из случаев — Ia или Ib, или III — имеет место, то мы сможем определить нижнее предельное значение границы диссоциации, причем последнюю можно зафиксировать в очень узком интервале значений. Этот метод определения границ диссоциации является очень точным. Он применялся, например, к P_2 [311], N_2 [147], [319], SO [482], H_2 [91] и CO [619].

Когда обрыв наблюдается только в одном колебательном уровне, мы не можем определить, имеем ли мы дело с случаем Ib или с случаем III, или же со случаем Iв. Не исключена возможность того, что граница диссоциации лежит значительно ниже точки обрыва (границы преддиссоциации).

Согласно вышесказанному, мы должны ожидать в случае Iв резкого обрыва только тогда, когда потенциальный барьер не слишком узок. И наоборот, откуда следует, что если резкий обрыв наблюдается только в одном колебательном уровне, то граница диссоциации не может, вообще говоря, лежать много ниже точки обрыва. Например, в верхнем состоянии первой положительной группы N_2 наблюдался обрыв [732], лежащий на 0,08V выше соответствующей границы диссоциации [319]. Как раз такого порядка разностей и следует ожидать.

Если, однако, во вращательной структуре не наблюдается обрыва, а наблюдается лишь обрыв колебательной структуры при данном v' , то соответствующая граница диссоциации может лежать значительно ниже положения этого обрыва. То же самое имеет место тогда, когда диффузность в спектре поглощения начинается не с некоторой линии вращательной структуры, а с некоторой полосы, и, в частности, когда диффузность достигает максимума не сразу, а только на некотором расстоянии от границы (см. Тэрнер [671] и стр. 305). Примером последнего случая может служить первая преддиссоциация S_2 (см. фиг. 16; Гердберг и Муни [317]).

¹⁾ Это справедливо также для случая случайной преддиссоциации (см. стр. 298) и для случая индуцированной преддиссоциации (см. стр. 311).

5. Возбуждение атомной флюоресценции. Когда сплошной или диффузный спектр поглощения соответствует диссоциации на нормальный и возбужденный атомы, то при освещении светом в рассматриваемой области поглощения мы должны ожидать появления соответствующей атомной линии в спектре флюоресценции, при том условии, что возбужденное атомное состояние не метастабильно. Длинноволновая граница спектра, возбуждающего атомную флюоресценцию, очевидно, дает верхнее предельное значение границы диссоциации (Теренин [665]). Преимущество этого метода заключается в том, что он в то же самое время позволяет определить энергетическое состояние продуктов диссоциации и, таким образом, найти, согласно (7.7), верхнее предельное значение теплоты диссоциации молекулы. Теренин применил этот метод к щелочногалогидным солям. При освещении паров этих солей светом достаточно короткой длины волны в спектре флюоресценции наблюдались резонансные линии щелочных атомов.

6. Хемилюминесценция. Как мы уже видели, рекомбинация атомов с образованием молекул обычно имеет место при тройном столкновении. Энергия диссоциации, освобождающаяся при образовании молекулы, может различным образом распределиться между участвующими в столкновении частицами. Она может превратиться в энергию возбуждения третьей участвующей в столкновении частицы, или вновь образовавшейся молекулы, или в энергию возбуждения обеих систем. Часть освободившейся энергии может также превратиться в кинетическую энергию продуктов столкновения. Однако, согласно принципу резонанса для ударов второго рода, эта часть энергии всегда очень мала (см. А. А.). Если вновь образовавшаяся молекула обладает подходящими уровнями, то может возникнуть дискретный полосатый спектр, сопутствующий этой рекомбинации. Этот спектр обычно имеет распределение интенсивности, значительно отличающееся от нормального. Следует ожидать, что наивысший уровень, возбужденный при таком процессе рекомбинации, будет соответствовать теплоте диссоциации молекулы, которую можно, следовательно, определить таким путем.

С помощью такого приема Шпонер [646] попыталась объяснить послесвечение активного азота, рассматривая рекомбинацию атомного азота. Однако, вследствие высокого значения теплоты диссоциации N_2 , здесь возникают некоторые осложнения, связанные с образованием метастабильных атомных и молекулярных состояний. В противоположность этому случаю, такой простой процесс хемилюминесценции, повидимому, имеет место при рекомбинации атомов C в молекулу C_2 [316]. Было найдено, что при электрическом возбуждении CO при высоких давлениях имеет место селективное возбуждение полос Свана C_2 с $v' = 6$, вне области разряда. Это явление наиболее просто объясняется, если предположить, что атомы C , возникающие при диссоциации CO , образуют вышеописанным образом молекулы C_2 с возбуждением состояния 3P_g ($v' = 6$). Однако в этом объяснении остается непонятной большая селективность возбуждения — возбуждается только один колебательный уровень. Чтобы объяснить этот факт, нужно предположить (Бейтлер, частное сообщение), что мы имеем здесь дело с процессом, обратным процессу индуцированной преддиссоциации, т. е. два атома рекомбинируют только тогда, когда они приближаются один к другому, следуя потенциальной кривой, с которой возможен переход без излучения в верхнее состояние полос Свана под действием третьей частицы. Образовавшаяся молекула будет опять преддиссоциировать только в результате столкновений (индуцированная преддиссоциация). Во всяком случае, энергия уровня $v' = 6$ состояния 3P_g должна соответствовать теплоте диссоциации C_2 . Эта последняя оказывается равной 3,6V.

в) Определение продуктов диссоциации

Границы диссоциации, полученные одним из вышеописанных методов, соответствуют, вообще говоря, диссоциации на атомы, которые могут быть более или менее сильно возбуждены. Чтобы определить теплоту диссоциации D_0 молекулы в нормальном состоянии на нормальные атомы, мы должны знать характер термов и энергию возбуждения продуктов диссоциации [см. уравнение (7.7)]. Если последняя неизвестна, то граница диссоциации представляет собой только верхний предел теплоты диссоциации молекулы на нормальные атомы.

Энергетические состояния и характер атомных термов, соответствующих данной границе диссоциации, можно определить тремя различными способами.

1. Разности энергий границ диссоциации. Если определены две (или более) различные границы диссоциации молекулы, то их разности должны быть равны возможным разностям энергий отдельных атомов.

Число возможных продуктов диссоциации (в смысле их энергетического состояния) при этом значительно понижается.

Вообще говоря, при определении возможных разностей энергии мы должны принимать во внимание только низко лежащие состояния атомов при условии, что мы не имеем дела с сильно возбужденными молекулярными состояниями.

Иногда мы можем решить, с какими продуктами диссоциации мы имеем дело, если известна точно только одна граница диссоциации, а другая известна лишь приближенно. В частности, если из тепловых измерений найдено приближенное значение теплоты диссоциации, то можно решить, какие продукты диссоциации отвечают спектроскопически наблюдаемой границе диссоциации, после чего можно получить более точное значение D_0 из спектроскопических данных. Именно таким путем было найдено, что в случае галогенов границе схождения системы полос поглощения отвечает распад молекулы на нормальный ($^3P_{3/2}$) и возбужденный ($^2P_{1/2}$) атомы (см. стр. 279). В случае J_2 и Br_2 этот вывод позднее был подтвержден обнаружением в слабой красной системе полос второй границы схождения, расстояние которой от первой границы схождения оказалось в точности равным энергии возбуждения состояния $^2P_{1/2}$.

2. Применение правил корреляции Вигнера-Витмера. При определении продуктов диссоциации следует принять во внимание правила корреляции Вигнера-Витмера (см. стр. 227 и далее). Необходимо выяснить, может ли молекулярное состояние, границу диссоциации которого нужно определить, получиться из данных атомных состояний. Такие рассуждения сыграли, например, очень важную роль при определении теплоты диссоциации O_2 (см. ниже).

3. Наблюдение атомной флюоресценции. Выше (см. стр. 319) мы уже имели дело с этим методом определения продуктов диссоциации. Мы не будем его здесь обсуждать более подробно, так как он применим лишь в немногих случаях.

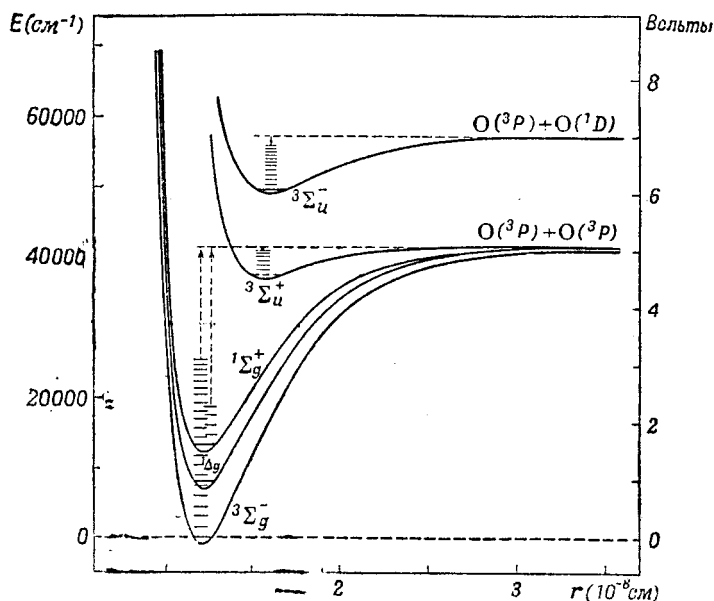
Примеры. Чтобы лучше понять метод определения продуктов диссоциации, а следовательно, и метод определения теплоты диссоциации, мы рассмотрим два особенно важных примера: определение теплот диссоциации молекулярного кислорода и азота.

На фиг. 172 даны диаграмма уровней энергии и потенциальные кривые молекулы кислорода. Хорошо известные ультрафиолетовые полосы поглощения O_2 (полосы Шумана-Рунге) соответствуют переходу из нормального состояния $^3\Sigma_g^-$ в высшее из приведенных на фиг. 172 состояний, $^3\Sigma_u^-$. Эти полосы дают явно выраженную границу схождения, к которой примыкает сплошной спектр. Граница схождения лежит при 1759 Å, что соответствует 7,049 V. Она представляет собой границу диссоциации молекулы O_2 .

Атом кислорода имеет три низко лежащих состояния: нормальное состояние 3P и метастабильные состояния 1D и 1S , которые лежат соответственно на 1,967 и на 4,190 V выше нормального состояния. Говоря о продуктах диссоциации, нет необходимости рассматривать более высокие возбужденные состояния, так как следующее возбужденное состояние лежит на 9,1 V выше нормального состояния. Если бы один из атомов, возникающих на границе диссоциации (7,049 V), находился в этом состоянии, то мы получили бы для $D_0(O_2)$ отрицательное значение.

На этой границе могли бы возникнуть следующие продукты диссоциации: $^3P + ^3P$, $^3P + ^1D$, $^3P + ^1S$, $^1D + ^1D$, $^1D + ^1S$, и $^1S + ^1S$. Последние три возможности можно сразу исключить, так как, согласно правилу Вигнера и Витмера (см. стр. 230 и далее) они не могут дать триpletное

состояние, а верхнее состояние ультрафиолетовых полос O_2 , как это видно из вращательной структуры [509а] и [449], представляет собой триплетное состояние ($^3\Sigma_u^-$). Далее, из табл. 27 видно, что состояние $^3\Sigma_u^-$ не может получиться из $^3P+^3P$ [305]. Таким образом, остаются только две возможные комбинации: $^3P+^1D$ и $^3P+^1S$. Отсюда, согласно (7.7), мы находим, что теплота диссоциации O_2 равна или $7,049 - 1,967 = 5,082$ V или $7,049 - 4,190 = 2,859$ V. Последнее значение меньше, чем



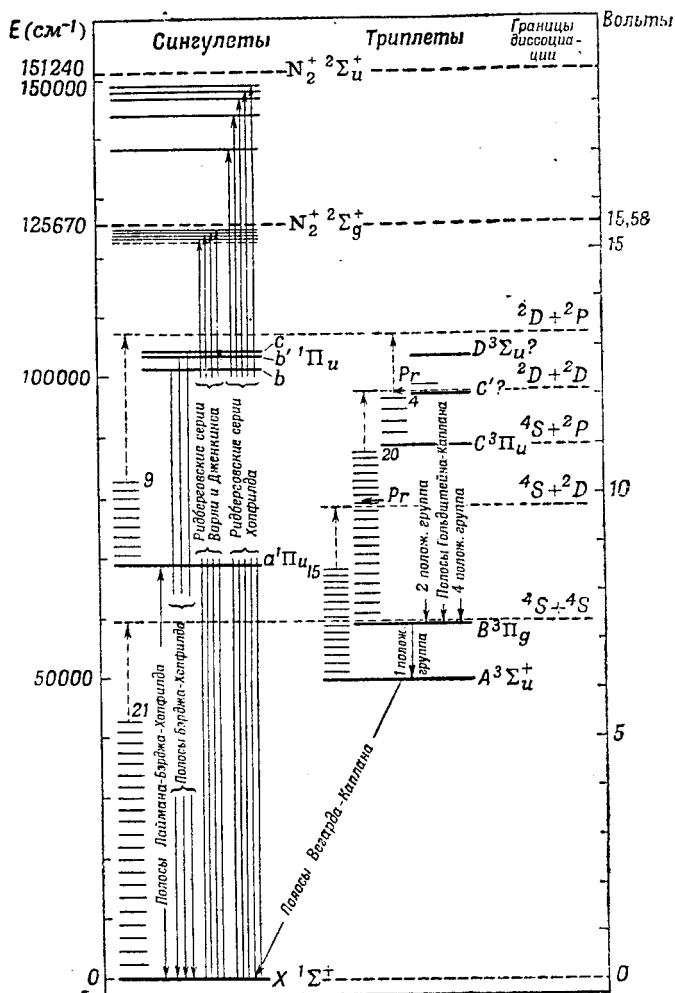
Фиг. 172. Потенциальные кривые наблюдаемых состояний молекулы O_2 .

Состояния, лежащие выше $100\,000\text{ см}^{-1}$ (Прайс и Коллинз [571]), на графике не изображены за отсутствием достаточно точных данных. Для каждого электронного состояния указаны наблюдаемые колебательные уровни (короткие горизонтальные линии).

энергия самого высокого наблюдаемого колебательного уровня в нормальном состоянии, который лежит на $3,4$ V выше нулевого уровня. Таким образом, остается только значение $D_0(O_2) = 5,082\text{ V} = 117,2$ ккал/моль, соответствующее диссоциации на границе схождения ($7,049$ V) на атомы $^3P+^1D$. Таким путем было окончательно установлено истинное значение теплоты диссоциации O_2 , и притом из одной только точно известной границы диссоциации.

Позднее была найдена [310] еще одна граница схождения в запрещенной системе полос $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ (см. фиг. 172). Эта граница лежит при $5,110$ V и, очевидно, соответствует диссоциации на два нормальных атома $^3P+^3P$ (в согласии с правилами Вигнера-Витмера). Небольшое различие этих двух значений, $5,110$ и $5,082$ V, объясняется тем, что на двух границах диссоциации получаются различные компоненты термина 3P , полное расщепление которого составляет $0,08$ V. Обнаружение второй границы схождения указывает на надежность метода. Спектроскопическое значение $D_0(O_2)$ — более надежно и точно, чем любое значение $D_0(O_2)$, полученное путем тепловых или химических измерений.

Если известны две границы схождения полос O_2 , то теплоту диссоциации O_2 можно определить и без помощи колебательных квантов нормального состояния¹⁾. Из разности между двумя границами схождения сразу следует, что на верхней границе схождения



Фиг. 173. Диаграмма уровней энергии молекулы N_2 .

Электронные состояния обозначены жирными горизонтальными линиями; более тонкими короткими линиями обозначены соответствующие этим состояниям колебательные уровни. Короткие толстые стрелки, обозначенные Pr , указывают положения наблюдаемых границ преддиссоциации. Показаны две границы ионизации (жирные пунктирные горизонтальные линии), соответствующие двум состояниям, $2\Sigma_u^+$ и $2\Sigma_g^+$, иона N_2^+ . Такамина, Суга и Танака [660a] измерили также и другие члены ридберговской серии Хопфильда. Они нашли также в спектре испускания новую серию Ридберга, лежащую близко к первой. Эти новые данные не были включены в диаграмму. Мы не приводим на этой диаграмме также нескольких термов более высокого порядка ридберговской серии Ворлея и Дженкинса, так как они лежат слишком близко друг к другу.

один атом должен находиться в состоянии 1D . Так как верхнее молекулярное электронное состояние представляет собой триплетное состояние, то, согласно правилам корреляции, другой атом должен находиться в состоянии 3P .

¹⁾ Можно предположить (хотя такое предположение будет крайне невероятным), что нормальное состояние O_2 возникает из возбужденных атомов. Тогда последний из наблюдаемых колебательных уровней может лежать выше самой низкой границы диссоциации.

В случае O_2 для определения теплоты диссоциации были использованы только границы схождения, тогда как в случае молекулы азота для этой цели послужили главным образом границы преддиссоциации. На фиг. 173 приведена диаграмма уровней энергии для молекулы N_2 ¹⁾. Бюттенбендер и Герцберг [147] наблюдали в состоянии $^3\Pi$ обрыв в трех последовательных колебательных уровнях, $v'=2, 3$ и 4 , что позволило точно определить границу диссоциации (случай Ib). Она лежит на 12,145 V выше нормального состояния.

Таблица 35

Определение теплоты диссоциации N_2

Возможные продукты диссоциации при 12,145 V	Теплота диссоциации	
$^4S + ^4S$	12,145	Не совместимо с типом преддиссоциации при 12,145 V
$^4S + ^2D$	9,764	Не совместимо с типом преддиссоциации при 9,844 V
$^4S + ^2P$	8,573	Не совместимо с энергией преддиссоциации при 9,844 V
$^2D + ^2D$	7,383	Действительное значение
$^2D + ^2P$	6,192	Не совместимо с границей диссоциации N_2^+ при 6,3 V
$^2P + ^2P$	5,001	Не совместимо с величиной колебательных квантов в нормальном состоянии

Атом азота имеет три низко лежащих состояния, которые можно рассматривать, как продукты диссоциации: нормальное состояние 4S и метастабильные состояния 2D и 2P , лежащие соответственно на 2,381 и 3,572 V выше состояния 4S . Поэтому мы должны рассмотреть, какие из комбинаций, приведенных в первом столбце табл. 35, могут отвечать продуктам диссоциации на найденной границе. В зависимости от того, какую комбинацию мы будем считать возможной, мы получим различные теплоты диссоциации, приведенные во втором столбце. Комбинация $^4S + ^4S$ сразу исключается, так как она может дать только состояния Σ , тогда как из спектра следует, что состоянием, вызывающим преддиссоциацию, является состояние Π или Δ . (Если это было бы не так, то могла бы преддиссоциировать только одна из Δ -компонент каждого уровня состояния $C^3\Pi$; см. стр. 300). Комбинация $^2P + ^2P$ тоже отпадает, так как соответствующее ей значение $D_0(\text{N}_2)$ меньше, чем сумма наблюдаемых колебательных квантов в нормальном состоянии (5,5 V). Дальнейшее исключение, основанное только на том, что граница преддиссоциации лежит при 12,145 V, уже не является возможным.

Ван-дер-Циль [732] нашел, однако, еще одну границу преддиссоциации в состоянии $B^3\Pi$ (см. фиг. 173). Она лежит на 9,884 V выше

¹⁾ Эта диаграмма является далеко не полной, так как в нее не вошло большое число новых уровней, открытых в военные и послевоенные годы ([787], [788], [814] и [819]). В двух последних работах ([814] и [819]) приводятся более полные схемы уровней, однако, они не дают ничего существенно нового с точки зрения рассматриваемого в тексте вопроса о теплоте диссоциации N_2 . (Прим. ред.)

нормального состояния. В этом случае обрыв наблюдается только в одном колебательном уровне. Поэтому вышеприведенное значение представляет собой только верхнее предельное значение соответствующей границы диссоциации. Из вышесказанного следует, что разность между верхним предельным значением и истинным значением не может быть очень велика. По той же причине, как и в случае первой границы преддиссоциации, состояние, обуславливающее эту вторую преддиссоциацию, не может получиться из нормальных атомов ${}^4S + {}^4S$. В зависимости от того, каковы будут продукты диссоциации на второй границе преддиссоциации: ${}^4S + {}^2D$, ${}^4S + {}^2P$, ${}^2D + {}^2D$, ${}^2D + {}^2P$ или ${}^2P + {}^2P$, мы получим для $D_0(N_2)$ соответственно следующие верхние предельные значения: 7,46; 6,27; 5,08; 3,89 или 2,70 V. Но так как последний из наблюдаемых колебательных уровней нормального состояния лежит при 5,5 V, то следует принять во внимание только два первых значения (7,46 и 6,27), соответствующие диссоциации на границе 9,844 V на ${}^4S + {}^4D$ и ${}^4S + {}^2P$, соответственно. Эти верхние предельные значения, 7,46 и 6,27 V, соответствуют плотам диссоциации 7,383 и 6,192 V, определенным из границы преддиссоциации 12,145 V (см. табл. 35). Первое значение, 7,383 V, гораздо вероятнее, так как значение 6,192 V лежит слишком близко к последнему наблюдаемому колебательному уровню в нормальном состоянии.

Значение 6,192 V можно также исключить, используя границу диссоциации N_2^+ , которая лежит между 6,18 и 6,46 V над нормальным состоянием N_2^+ и, следовательно (так как ионизационный потенциал N_2 равен 15,58 V), лежит между 21,76 и 22,04 V над нормальным состоянием N_2 . Энергия возбуждений A в (7.7) представляет собой в этом случае работу ионизации атома плюс возможная энергия возбуждения. Если мы предположим, что имеет место диссоциация на нормальный атом N и нормальный ион N^+ , то отсюда будет следовать (при $I(N) = 14,55$ V), что $D_0(N_2)$ лежит между 7,21 и 7,49 V, что очень хорошо согласуется с приведенным выше более точным значением 7,383 V. Допущение, что продукты диссоциации находятся в возбужденном состоянии, также противоречит значению $D_0 = 6,192$ V [733]¹⁾.

Аналогичным путем были определены также и некоторые другие теплоты диссоциации (см. табл. 36). К сожалению, не во всех случаях имеются такие исчерпывающие экспериментальные данные. Исследования в этой области еще далеко не закончены (см. также Мэлликен [552]).

¹⁾ Необходимо указать, что значение $D_0(N_2) = 7,383$ V, полученное Герцбергом и вытекающее также и из некоторых других данных (см., например, [414]), оспаривается Гейдоном и Пенни ([789], [790]), которые, основываясь на правиле непересечения Неймана-Вигнера (см. выше), дают иное истолкование преддиссоциации в спектре N_2 , приводящее к значению $D_0(N_2) = 9,764$ V. В настоящее время вопрос об истинном значении величины $D_0(N_2)$ нельзя считать окончательно решенным, однако, значение Герцберга по ряду соображений, повидимому, нужно считать наиболее вероятным. (Прим. ред.)

ПРИМЕРЫ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

1. ДИАГРАММЫ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ; МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНСТАНТЫ

В предыдущих главах были приведены диаграммы уровней энергии H_2 (см. фиг. 142), Li_2 (см. фиг. 65), N_2 (см. фиг. 173), O_2 (см. фиг. 172) и NH (см. фиг. 150). Кроме того, на фиг. 174—179 приведены диаграммы уровней энергии молекул CO , NO , $C_2^{1)}$, CN , Br_2 и CaH , иллюстрирующие наиболее важные типы двухатомных молекул. На всех диаграммах уровней энергии, кроме диаграммы для молекулы Br_2 , приведены все наблюдаемые колебательные уровни каждого из электронных состояний. На некоторых фигурах показаны кривые потенциальной энергии электронными линиями указаны границы диссоциации.

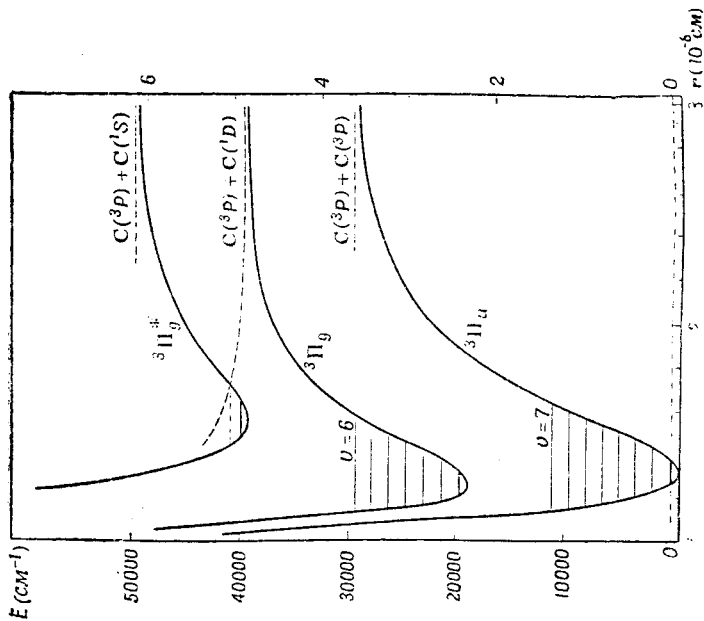
В табл. 36 приведены определенные спектроскопическим путем константы ω_e , $\omega_e x_e$, D_0 (теплота диссоциации), B_e , α_e и r_e для нормальных состояний всех исследованных до настоящего времени двухатомных молекул. Значения силовых констант не приводятся, но их можно получить простым путем из значений ω_e с помощью формулы (3.68). Константы возбужденных электронных состояний можно найти в обширных таблицах Шпонер [36]. В последнем столбце таблицы указаны источники данных. Из данных табл. 36 можно определить с помощью формул (3.83) и (3.88) положение вращательных и колебательных уровней для нормального состояния. Кроме того, на основании этих данных можно легко вычислить с помощью функции Морзе (3.74) потенциальные кривые.

В некоторых случаях удалось определить междядерные расстояния совершенно другим методом, а именно с помощью дифракции электронов или рентгеновых лучей в газах (или в твердых веществах, если они представляют собой молекулярные решетки). Это было выполнено для молекул N_2 [244], O_2 [244], S_2 [482a], Cl_2 [589], [555], Br_2 [711], [555], [687] (см. также Брокуэй [128]). Результаты всегда находились в согласии (в пределах точности метода дифракции) со значениями, полученными спектроскопическим путем²⁾. Однако точность значений, полученных путем достаточно полного спектроскопического анализа, обычно гораздо больше.

Интересная закономерность была найдена для междядерных расстояний молекул гидридов в нормальном состоянии. Если построить (как это было впервые сделано Мекке [488] кривую зависимости междядерных расстояний от атомного числа (кривая, изображенная на фиг. 180 жирным пунктиром), то можно видеть, что значения r_e в каждом периоде периодической системы закономерно падают, а потом внезапно возрастают при переходе к следующему периоду.

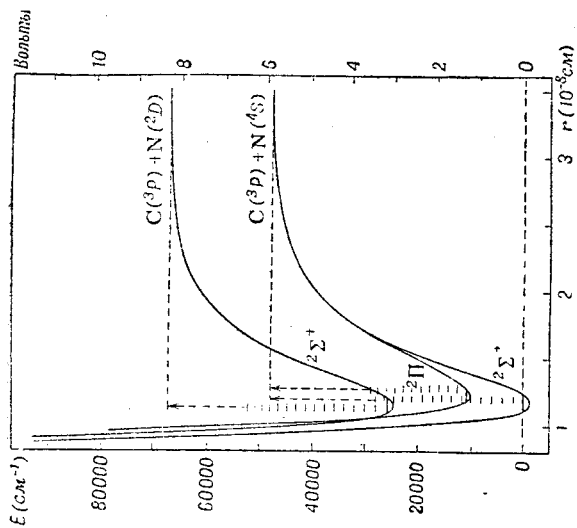
¹⁾ Диаграммы для молекул CO , NO и C_2 могут быть несколько уточнены и дополнены на основании более поздних данных, на которые мы здесь можем лишь сослаться: CO [758], [914], [913]; NO [818], [799], [791]; C_2 [820]. (Прим. ред.)

²⁾ В одном случае, а именно в случае Te_2 , наблюдается значительное расхождение [484]. Это расхождение, несомненно, объясняется тем, что спектроскопический анализ основывался на недостаточных данных.



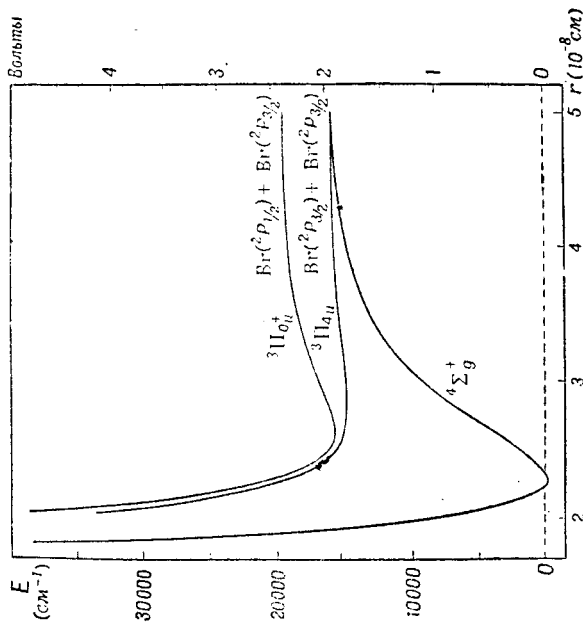
Фиг. 176. Потенциальные кривые наблюдаемых триплетных состояний молекулы CN .

Самое нижнее из всех изображенных состояний представляет собой нормальное состояние молекулы. Кроме указанных здесь триплетных состояний, наблюдались также два состояния ${}^1\Sigma$ и два состояния ${}^1\Pi$ (см. [189] и [514]); однако относительные положения этих состояний неизвестны и поэтому они не указаны на диаграмме.



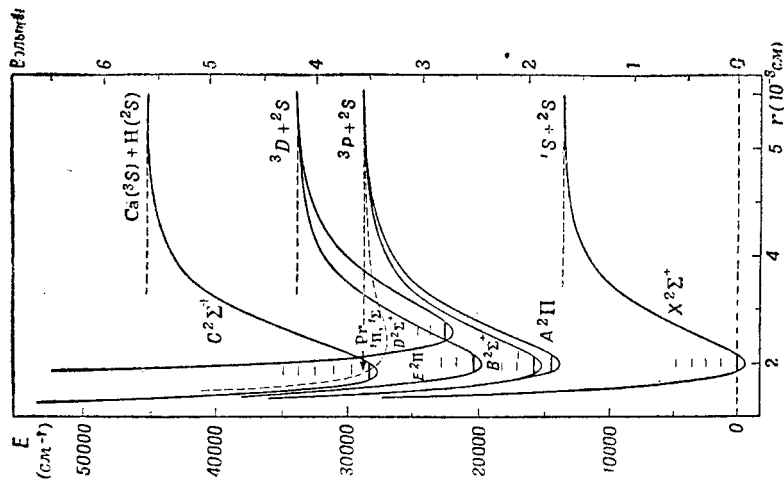
Фиг. 177. Потенциальные кривые наблюдаемых электронных состояний молекулы CN .

Теплота диссоциации до сих пор неизвестна с достаточной достоверностью. Если значение, данное Шинном и Герз [624], окажется правильным, то из него должно следовать $D_0(CN) = 3.74V$ и асимптоты изображенных здесь кривых придется соответствующим образом изменить.



Фиг. 178. Потенциальные кривые наблюдаемых электронных состояний молекулы Br_2 .

Колебательные уровни лежат так близко один к другому, что в данном масштабе их нельзя изобразить отдельно. Кроме указанных состояний, наблюдалась также неустойчивая часть состояния ${}^1\Pi_u$ Бейлиса [82]; см. также Мелликен [5196].



Фиг. 179. Потенциальные кривые наблюдаемых электронных состояний молекулы CaH (Грундштрэм [269]). Соответствие наблюдаемых состояний с продуктами диссоциации не вполне установлено. Возможно, что все границы диссоциации следует сместить вниз на величину, равную разности энергий между состояниями 3D и 3P атома Ca . Следует, однако, заметить, что две пары термов ${}^2\Sigma^+$ и ${}^2\Pi$, согласно табл. 26, не могут происходить из одних и тех же атомных состояний, как это предполагает Грундштрэм. Пунктирная кривая относится или к терму ${}^4\Pi$ или к терму ${}^4\Sigma$, который соответствует наблюдаемой преддиссоциации.

Колебательные и вращательные константы для нормальных электронных состояний всех известных двухатомных молекул

[Таблица дополнена новыми данными, опубликованными после выхода в свет американского издания книги. (Прим. ред.)]

Молекулы приведены в алфавитном порядке. В таблице указаны только константы наиболее распространенных изотопов. Только в случае гидридов приводятся также константы соответствующих дейтеридов. Массовые числа атомов прибавляются к символам в виде верхних индексов. Массовые числа не указаны в тех случаях, когда данные относятся к смеси изотопов.

Молекулярные константы взяты из тех оригинальных работ (см. последний столбец), которые автор считает наиболее надежными. Из приведенных значений ω_e и $\omega_e x_e$ можно вычислить колебательные уровни в нормальном состоянии, согласно (3.56), и силовые константы, согласно (3.68). Из констант B_e и α_e можно вычислить вращательные уровни в различных колебательных состояниях, согласно (3.83) и (3.87), и моменты инерции и вращательные частоты, согласно (4.36) и (3.20), соответственно. Хотя междуядерные расстояния r_e можно получить из B_e , согласно (4.37), они все же приведены в таблице, так как представляют собой особый интерес.

Все междуядерные расстояния были вновь вычислены автором из приведенных в таблице значений B_e , так как в оригинальных статьях значения r_e не всегда вычисляются из одних и тех же физических констант (e, h, N_A), между тем как эти последние подверглись за последнее время значительным изменениям (табл. 1). Точные значения атомных масс (шкала Астона), необходимые для вычисления r_e , были взяты из таблицы Хана [279]. Все теплоты диссоциации (величина D_0 , соответствующая диссоциации на нормальные атомы) были заново вычислены

автором на основании данных, взятых из оригинальных статей. Автор пользовался при этом новым переводным коэффициентом при обращении см^{-1} в электрон-вольты. Чтобы получить значения в килограмм-калориях или см^{-1} , следует пользоваться переводными коэффициентами табл. 2. Сокращения:

() константы и символы в скобках точно не известны. Когда в скобках стоит массовое число, то это значит, что в оригинальной статье не установлено, относится ли данное массовое число к смеси изотопов или к наиболее распространенному изотопу. В этих случаях значения r_e вычислялись на основании масс данных изотопов. Теплоты диссоциации, получающиеся путем не особенно надежных экстраполяций, также стоят в скобках.

Если для молекулы известно только B_0 (и r_0), а не B_e (или r_e), или же известно только $\Delta G_{1/2}$, а не ω_e , то эти значения стоят в квадратных скобках в столбцах B_e , r_e и ω_e , соответственно.

H после ω_e означает, что колебательные константы получены из измерений кантов полос.

Z после ω_e означает, что колебательные константы были получены из нулевых линий полос.

* после $\omega_e x_e$ или α_e означает, что в выражениях (3.56) и (3.83) имеются термины, содержащие более высокие степени $\left(v + \frac{1}{2}\right)$.

А в последнем столбце означает, что некоторые константы данной молекулы заново вычислялись автором.

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e x_e$ (см^{-1})	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	α_e (см^{-1})	r_e (Å)	Ссылки
$\text{Ag}^{109}\text{Br}^{81}$	$(^1\Sigma)$	247,72 H	0,6795	2,6 ¹⁾				[126]
$\text{Ag}^{107}\text{Cl}^{85}$	$(^1\Sigma)$	343,2 H	1,65	3,1 ¹⁾				[125], [376]
AgH^1	$^1\Sigma^+$	1760,0 Z	34,05 *	(2,3)	6,453	0,203	1,618	[86], [800]

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e x_e$ (см^{-1})	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	σ_e (см^{-1})	r_e (Å)	Ссылки
AgH^2	$1\Sigma^+$	206,18 H	0,4327	$2,0^1$	3,2595	0,0732	1,6174	[415]
$\text{Ag}^{107}\text{J}^{127}$	(1Σ)	493,2 H	4,10	(1,8)				[126]
AgO^{16}	$(2\Sigma^-)$	378,0 Z	1,28					[466]
$\text{Al}^{27}\text{Br}^{79}$	1Σ	376,8 Z	1,27		0,1591	0,000850	2,296	[832], [336], [492]
$\text{Al}^{27}\text{Br}^{81}$	1Σ	481,3 H	1,95	$\leq 4,72$	0,1581	0,000842	2,296	[832], [336], [492]
$\text{Al}^{27}\text{Cl}^{35}$	1Σ	1682,57 Z	29,145 *	$< 3,07$	0,242	0,002	2,14	[327], [100], A
Al^{27}H^1	$1\Sigma^+$	1212,02 Z	15,200 *	$< 3,10$	6,3962	0,188	1,6461 ²⁾	[328], A
Al^{27}H^2	$1\Sigma^+$	(1610)			3,3185	0,069	1,6458 ²⁾	[328]
$(\text{Al}^{27}\text{H}^1)^+$	$2\Sigma^+$	316,1 H	1,0	(3,1)	6,763	0,398	1,602	[67]
$\text{Al}^{27}\text{J}^{127}$	1Σ	978,2 H	7,12	(4,03)				[492]
$\text{Al}^{27}\text{O}^{16}$	2Σ	429,44 H	1,120 *	3,96	0,6415	0,00575	1,618	[567], [889], [761]
As_2^{75}	$1\Sigma_g^+$	314,8 H	1,25	(2,4)				[401]
$(\text{As}_2^{75})^+?$	$1\Sigma^+$	1067,96 H	5,36	(6,5)				[401]
$\text{As}^{75}\text{N}^{14}$	2Π ³⁾	966,6 H	4,92	(4,9)				[645]
$\text{As}^{75}\text{O}^{16}$	(1Σ)	382,8 H	1,30	(3,5)				[378]
$\text{Au}^{197}\text{Cl}^{35}$	$1\Sigma^+$	2305,01 Z	43,12	(3,6)	7,2401	0,2135	1,5239	[216]
$\text{Au}^{197}\text{H}^1$	$1\Sigma^+$	1634,98 Z	21,66 *	(3,7)				[353]
$\text{Au}^{197}\text{H}^2$	(2Σ)	(192) H			3,6415	0,0761	1,5239	[353]
BaBr	$2\Sigma^+$	279,2 H	0,78	(2,2)				[285]
$\text{Ba}^{138}\text{Cl}^{35}$	$2\Sigma^+$	468,9 H	1,79	(3,8)				[550], [739]
BaF^{19}	$2\Sigma^+$							[371]

BaH ¹	$2\Sigma^+$	1172	Z	16	< 1,82	3,382	0,066	2,232	[417], [270], [241], A
BaO ¹⁶	$(^1\Sigma)$ ⁴⁾	671,48	H	2,20	(6,3)	0,3644	0,0016	1,797	[476]
B ₂ ¹¹	$3\Sigma_g^-$	1035,2	H	9,35		1,212	0,014	1,590	[770]
B ¹¹ Br ⁷⁹	$1\Sigma^+$	686,3	H	3,8	(4,12)	0,487		1,890	[492], [859], [888]
B ¹¹ Cl ³⁵	$1\Sigma^+$	839,12	H	5,11	(5,1)	0,6838	0,00646	1,716	[492], [821]
Be ⁹ Cl ³⁵	$2\Sigma^+$ ⁴⁾	846,58	H	5,11	(4,3)				[233a]
Be ⁹ F ¹⁹	$2\Sigma^+$	1265,62	H	9,12	(5,4)	1,4877	0,01685	1,3616	[367]
Be ⁹ H ¹	$2\Sigma^+$	2058,5	Z	35,5 *	(2,2)	10,308	0,300	1,343	[541]
Be ⁹ H ²	$2\Sigma^+$					5,6807	0,1218	1,3427	[416]
(Be ⁹ H ¹) ⁺	$1\Sigma^+$	2221,7	Z	39,79 *	(3,6)	10,7996	0,2935 *	1,3123	[696]
(Be ⁹ H ²) ⁺	$1\Sigma^+$	1647,6	Z	21,9 *	(3,6)	5,9546	0,1233	1,3114	[416]
Be ⁹ O ¹⁶	$1\Sigma^+$	1486,87	Z	11,70	(5,7)	1,6514	0,0186	1,3308	[602], [320]
B ¹¹ F ¹⁹	3Π ⁵⁾	1323,64	H	9,40	(5,7)	1,4120	0,0179	1,3088	[656], [552a]
B ¹¹ H ¹	$1\Sigma^+$	(2366)		(49)	< 3,49	12,018	0,413	1,2326	[667], [63], [818] A
B ¹¹ H ²	$1\Sigma^+$	(1780)			< 3,53	6,532	0,166	1,231	[667], A
(B ¹¹ H ¹) ⁺	$2\Sigma^+$	(2435)				(12,374)		(1,2148)	[63]
Bi ₂ ²⁰⁹	$(^1\Sigma)$	173,7	H	0,41	3,34 ⁶⁾				[526]
Bi ²⁰⁹ Br ⁷⁹		209,34	H	0,468	2,9				[501]
Bi ²⁰⁹ Cl ³⁵		307,66	H	0,954	(3,0)				[501], [885]
Bi ²⁰⁹ F ¹⁹		510,7	H	2,05	(3,9)				[338]
Bi ²⁰⁹ H ¹	1Σ ⁴⁾	1698,9	Z	31,6	(2,7)	5,137	0,148	1,809	[287], [288]
Bi ²⁰⁹ H ²	1Σ ⁴⁾	1205,5	Z	16,05	(2,7)	2,592	0,054	1,806	[287], [288]
Bi ²⁰⁹ J ¹²⁷		163,9	H	0,31	(2,7) *				[501]
Bi ²⁰⁹ O ¹⁶	⁴⁾	493,39	H	1,32	(5,7)				[266]
B ¹¹ N ¹⁴	3Π	1502,3	H	12,3		1,666	0,025	1,281	[771]
B ¹¹ O ¹⁶	$2\Sigma^+$	1885,44	Z	11,769	(9,1)	1 7803	0,01648	1,2050	[373]

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e \nu_e$ (см^{-1}) *	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	α_e (см^{-1})	r_e (Å)	Ссылки
$\text{Br}^{79}\text{Br}^{81}$	$1\Sigma_g^+$	323,2	1,07	1,971	0,08091	0,00027	2,284	[134], [179]
BrCl	$(1\Sigma^+)$	(430)		2,26 ⁷⁾				[163]
BrF^{19}	$1\Sigma^+$	668	3					[754]
C_2^{12}	$3\Pi_u$	1641,70	11,71	3,6	1,6320	0,01659	1,3121	[227], [316]
CaBr	$(^2\Sigma)$	(280,2)						[285]
CaCl^{85}	$(^2\Sigma)$	364,5	0,80	$\leq 2,76$	(0,26)		(1,9)	[551], [297]
$\text{Ca}^{(40)}\text{F}^{19}$	1Σ	857,3	(2,5)	$\leq 3,15$	(0,3215)		(2,018)	[391], [281], [297]
$\text{Ca}^{(40)}\text{H}^1$	$2\Sigma^+$	1299	19,5	$\leq 1,70$	4,278	0,096	2,002	[691], [269]
$\text{Ca}^{(40)}\text{H}^2$	$2\Sigma^+$				2,196	0,035	2,001	[691]
CaJ^{127}	$(^2\Sigma)$	242,0	0,64	(2,1)				[490a]
$\text{Ca}^{(40)}\text{O}^{16}$		640	5					[129], [843], [844]
C^{12}Cl	2Π ⁸⁾	(843,6)						[70]
Cd_2	$1\Sigma_g^+$			0,087				[433]
CdBr		230,0	0,50	(2,5)				[708]
CdCl^{85}	2Σ ⁴⁾	330,5	1,2					[164]
CdF^{19}		(550)						[783], [825]
CdH^1	$2\Sigma^+$	1430,7	46,3 *	0,678	5,437	0,218 *	1,762	[658]
CdH^2	$2\Sigma^+$			0,704	2,788	0,168	1,75	[658], A
$(\text{CdH}^1)^+$	$1\Sigma^+$	1775	37,3	(2,0)	6,070	0,187	1,668	[659]
$(\text{CdH}^2)^+$	$1\Sigma^+$	1262,5	19,01	(2,0)	3,075	0,0682	1,665	[734]
CdJ^{127}	2Σ	178,5	0,625	(1,6)				[708], [892]
CeO^{16}		865,0	2,99	(7,7)				[693]

$C^{12}H^1$	$2\Pi_r$	⁹⁾	2824	Z	46	3,47	14,453	0,528	1,1201	[636], A
$C^{12}H^2$	$2\Pi_r$	⁹⁾	2073	Z	25	3,52	7,805	0,204	1,119	[636], A
$C^{13}H^1$	2Π									[852]
Cl_2^{35}	$1\Sigma_g^+$		564,9	Z	4,0	2,481	0,2438	0,0017	1,989	[200], [426]
$(Cl_2^{35})^+$	(2Π)	⁴⁾	645,3	H	2,90	(4,4)	0,270	0,002	1,89	[201]
ClF^{19}	$1\Sigma^+$		793,2	Z	9,9	2,66	0,518	0,006	1,625	[925], [897]
ClO^{16}			(780)							[875]
$C^{12}N^{14}$	$2\Sigma^+$		2068,705	Z	13,144	(5,96) ¹⁰⁾	1,8991	0,01735	1,1721	[377], [379]
$C^{12}O^{16}$	$1\Sigma^+$		2168,2	Z	13,04 *	(9,144) ¹¹⁾	1,9310	0,01744	1,1284	[252], [250], [314], [842]
$(C^{12}O^{16})^+$	$2\Sigma^+$		2211,1	H	15,12	(6,5) ¹²⁾	1,978	0,0214	1,115	[114], [143], A
$C^{13}O^{16}$	$1\Sigma^+$		2121,33	Z	12,64		1,8465	0,0169	1,1291	[842]
CoBr		⁴⁾	(310)	H						[490]
CoCl		⁴⁾	420,8	H	0,69	(7,9)				[498]
CoH ¹	$3\Phi_4$		(1890)				[7,151]		[1,543]	[288], [289]
CoO			(840)							[849]
$C^{12}P^{31}$	$2\Sigma^+$		1239,67	H	6,86	(6,9)	0,79863	0,00597	1,5622	[77]
CrH ¹										[245a]
CrO^{16}			898,8	H	6,5	(3,8)				[265]
Cs_2^{133}	$1\Sigma_g^+$	¹³⁾	41,990	H	0,08005 *	0,45				[462]
$C^{12}S^{32}$	$1\Sigma^+$		1285,1	H	6,5	(7,8)	0,8190	0,005	1,536	[174]
$C^{12}Se$	$1\Sigma^+$		1036,0	H	4,8 *	(6,8)			(1,65)	[599], [740], [741], [742]
$Cs^{133}H^1$	$1\Sigma^+$		890,7	Z	12,6	(1,9)			2,494	[65]
Cu_2	$1\Sigma_g^+$		154	H	4,0	(0,17)	2,709	0,057		[899]
$Cu^{63}Br^{79}$			314,13	H	0,865	(3,5)				[591]
$Cu^{63}Cl^{35}$			417,02	H	1,64	(3,3)				[591]

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e x_e$ (см^{-1})	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	ν_e (см^{-1})	r_e (Å)	Ссылки
$\text{Cu}^{63}\text{F}^{19}$	1Σ	619,5	H	(3,1)	[0,3780]		[1,749]	[591], [938]
Cu^{63}H^1	$1\Sigma^+$	1940,4	Z	(3,0)	7,938	0,249	1,463	[291], [292]
Cu^{63}H^2	$1\Sigma^+$	1384,38	Z	(3,0)	4,0375	0,0914	1,4627	[382]
$\text{Cu}^{63}\text{J}^{127}$		264,83	H	(3,0)				[591]
CuO^{16}	2Σ	318,6	H					[474], [808]
DyO		489,50	H					[877]
F_2^{19}	$1\Sigma_g^+$			2,8 ¹⁴⁾			1,45 ¹⁶⁾	[689], [887]
FeCl		406,6	H	(4,3)				[494], [858]
FeH^1					[7,8155]		[1,4761]	[286]
FeO^{16}								[850]
$\text{Ga}^{69}\text{Bi}^{81}$	1Σ	875	H					[495]
$\text{Ga}^{69}\text{Cl}^{35}$	1Σ	263,0	H	(2,7)				[495]
$\text{Ga}^{69}\text{J}^{127}$	1Σ	365,0	H	(3,7)				[495], [561]
GaO^{16}	(2Σ)	216,4	H	2,9				[278], [826]
GdO^{16}		767,69	I	2,9				[564]
GeBr	2Π	836	H	(3)				[386]
$\text{Ge}^{74}\text{Cl}^{35}$	2Π	296,6	H	(3,2)				[387], [631a], [741]
$\text{Ge}^{74}\text{O}^{16}$	1Σ	408,4	H	(6,9)				[632], [741], [743], [742], [921]
$\text{Ge}^{74}\text{S}^{32}$	(1Σ)	985,7	H	(5,6)				[741], [742], [744], [921]
GeSe		575,8	H		0,4704	0,0029	1,651	[741], [742], [744], [921]
GeTe		406,8	H	(4,1)			(2,11)	[741], [742], [744], [921]
		323,4	H	(3,2)			(2,85)	[741], [744]

H_2^1	$1\Sigma_g^+$	4405,3	Z ¹⁸⁾	125,325 * ¹⁸⁾	4,4776	60,872	3,0671 *	0,7414	[380], [91], [662]
H^1H^2	$1\Sigma_g^+$	3817,1	Z ¹⁸⁾	94,958 * ¹⁸⁾	4,5133	45,668 ¹⁹⁾	1,9931 * ¹⁹⁾	0,7413	[662], [238], [91]
H_2^2	$1\Sigma_g^+$	3118,8	Z	64,15 *	4,5557	30,429	1,0492 *	0,7417	[381], [91], [829]
$(H_2)^+$	$2\Sigma_g^+$	2297		62	2,6490	29,8	1,4	1,06	[96], [585]
H^1Br	$1\Sigma^+$	2649,67	Z	45,21	3,60 ²⁰⁾	8,471	0,226	1,414	[563], A
$(H^1Br)^+$	$2\Pi_i$ ²¹⁾				3,3 ²²⁾	[7,955]		[1,459]	[534], A
H^1Cl^{35}	$1\Sigma^+$	2988,95	Z	51,65	4,431 ²³⁾	10,5909	0,3019	1,2747	[318], A
H^2Cl^{35}	$1\Sigma^+$	[2090,78]	Z		4,48	5,445	0,1118	1,275	[280], A
$(H^1Cl^{35})^+$	$2\Pi_i$ ²⁴⁾	2675,4	Z	53,5	4,5 ²⁵⁾	9,9463	0,3183	1,3154	[535], A
$(H^2Cl^{35})^+$	$2\Pi_i$ ²⁴⁾	[1863,96]	Z		4,6 ²⁵⁾	5,1108	0,1170	1,3161	[535], A
H_2^4	$3\Sigma_u^+$ ²⁶⁾	[1732]	Z		[2,5] ^{26a)}	7,695	0,21	1,046	[33]
$(He_2)^+$	$2\Sigma_u^+$	[1628]			(3) ^{26a)}	[7,09]	(0,25)	[1,09]	[33], [707]
H^1F^{19}	$1\Sigma^+$	4141,305	Z	90,866 *	6,4 ²⁷⁾	20,967	0,879 *	0,9166	[403], A
Hg_2	$1\Sigma_g^+$	(36)			0,08			3,3 ²⁸⁾	[431], [198], [934]
$HgBr$	2Σ	186,25	H	0,975	(1,1)				[708], [880], [881]
$HgCl^{35}$	$2\Sigma^+$	292,61	H	1,6025 *	1,04			2,33	[710], [853], [931], [880]
$HgCl^{87}$	$2\Sigma^+$	285,80	H	1,529 *	1,04			2,33	[853], [931]
HgF^{19}	2Σ	490,8	H	4,05					[825]
HgH^1	$2\Sigma^+$	1387,09	Z	82,75 *	0,372	5,549	0,312 *	1,741	[237]
HgH^2	$2\Sigma^+$	995,15	Z	49,93 *	0,395	2,799	0,113 *	1,738	[237]
$(HgH^1)^+$	$1\Sigma^+$	2033,87	Z	46,16 *	(2,5)	6,613	0,206	1,594	[335], [506]
$(HgH^2)^+$	$1\Sigma^+$	1442,15	Z	23,24 *	(2,5)	3,328	0,0736	1,594	[335], [506]
$HgIn$									[768]
HgJ^{127}	2Σ	125,8	H	1,08	(0,5)				[709], [882], [893]

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e x_e$ (см^{-1})	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	α_e (см^{-1})	r_e (см^{-1})	Ссылки
HgTl		[26,2]	[0,69]	0,031				[845], [935]
H ¹ J ¹²⁷	$1\Sigma^+$	2309,53	39,73	2,75 ²⁹⁾	6,551	0,183	1,604	[531], A
H ¹ S ³²	$2\Pi_i$ ³⁰⁾	Z			[9,47]		[1,35]	[445a]
J ¹²⁷ ₂	$1\Sigma_g^+$	214,36	0,593 *	1,5422	0,03736	0,00012	2,667	[457], [132]
J ¹²⁷ Br ⁷⁹	$1\Sigma^+$	268,4	0,78	1,818				[135]
J ¹²⁷ Cl ³⁵	$1\Sigma^+$	384,18	1,465	2,153	0,11414	0,000502 *	2,321	[137], [177]
JbCl								[785]
JbO								[785]
In ¹¹⁵ Br ⁸¹	1Σ	221,0	0,6	$\leq 3,3$			2,57	[701], [627], [753]
In ¹¹⁵ Cl ³⁵	$1\Sigma^+$	317,4	1,01	(4,65)	[0,1107]		[2,38]	[701], [753], [784], [936]
In ¹¹⁵ Cl ³⁷	$1\Sigma^+$	310,8	0,97	(4,65)	[0,1107]		[2,38]	[753], [784], [936]
InH ¹	$1\Sigma^+$ ⁴⁾				[4,921]		[1,852]	[271], [806]
In ¹¹⁵ J ¹²⁷	1Σ	177,1	0,4	$\leq 2,7$			2,86	[701], [627], [753]
InO ¹⁶	2Σ ⁴⁾	703,09	3,71 *	(1,3)				[699], [826]
K ³⁹ ₂	$1\Sigma_g^+$	92,64	0,351	0,514	0,05622	0,000219	3,923	[458], [464]
KBr	$1\Sigma^+$	231	0,75	3,96			2,94 ³¹⁾	[443]
KCl	$1\Sigma^+$	280	0,9	4,53			2,79 ³¹⁾	[443]
K ⁽³⁹⁾ H ¹	$1\Sigma^+$	983,3	14,40	0,579	3,407	0,0673 *	2,244	[334], [62], [817]
K ⁽³⁹⁾ H ²	$1\Sigma^+$				[1,641]		[2,32]	[353a]
KJ ¹²⁷	$1\Sigma^+$	212	0,7	3,33			3,23 ³¹⁾	[443]
La ¹³⁹ O ¹⁶	2Σ	811,6	2,23	(9)				[34]

O_2^{16}	$^3\Sigma_g^-$	1580,36	Z	12,073 *	5,082	1,4456	0,0158	1,2076	[175], [406]
$(O_2^{16})^+$	$^2\Pi_g$ ³⁸⁾	1876,4	H	16,53	6,48	1,6722	0,01984	1,1228	[204], [524], [123]
$O^{16}H^1$	$^2\Pi_i$ ³⁹⁾	3727,95	Z	78,15 *	4,334 ⁴⁰⁾	18,862	0,593	0,9710	[661], A
$O^{16}H^2$	$^2\Pi_i$ ³⁹⁾	2721,2		44,25	4,334 ⁴⁰⁾	10,028	0,325	0,969	[355], [830], [894]
$(O^{16}H^1)^+$	$^3\Sigma^-$	[2955]	Z			16,793	0,732	1,0290	[460]
P_2^{31}	$^1\Sigma_g^+$	780,43	H	2,804 *	5,033 ⁴¹⁾	0,3046	0,00165 *	1,890	[69], [311], [851], A
Pb_2		256,5	H	2,96	(0,7)				[634]
$PbBr^{79}$		207,5	H	0,50	(2,7)				[502]
$PbCl^{85}$		303,9	H	0,88	(3,2)				[502], [592]
PbF^{19}		507,2	H	2,31	(3,4)				[502], [592]
PbH^1	$^2\Pi$ ⁴²⁾	1564,1	Z	29,75	$\cong 2,57$	4,971	0,144	1,848	[694], [928]
$Pb^{206}O^{16}$	$^2\Sigma$ ⁴⁾	721,8	H	3,70	(4,3)	0,3073	0,0019	1,923	[337], [156], [922]
$Pb^{208}S^{32}$	$^1\Sigma$	428,14	H	1,201	(5)	0,10605	0,00087	2,395	[595], [83], [922]
$PbSe$	$(^1\Sigma)$	277,78	H	0,452	(5)			(3,18)	[688], [744], [922], [898]
$PbTe$	$(^1\Sigma)$	211,79	H	0,119	(12)			(4,05)	[688], [922], [898]
$P^{31}H^1$	$^3\Sigma^-$	(2380)				[8,411]		(1,433)	[557], [831]
$P^{31}H^2$	$^3\Sigma^-$					4,363			[356], [831]
$P^{31}N^{14}$	$^1\Sigma^+$	1337,24	Z	6,983	(6,3)	0,7862	0,00557	1,491	[176]
$P^{31}O^{16}$	$^2\Pi,$ ⁴³⁾	1230,64	H	6,52	(6,2)	0,7629	0,0055	1,447	[631], [605], [267]
$Pr^{141}O^{16}$	$^4)$	818,9	H	1,20					[693]
Rb_2^{85}	$^1\Sigma_g^+$	56,78	H	0,0785 *	0,49				[668]
$RbCs^{138}$	$^1\Sigma^+$	49,41	H						[438]
RbH^1	$^1\Sigma^+$	936,77		14,15 *		3,019	0,07	2,368	[246], [792]
S_2^{32}	$^3\Sigma_g^-$	725,8	H	2,85	$\cong 3,6$	0,296	0,0016	1,893	[548], [545], [865], [847], A

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e \nu_e$ (cm^{-1})	D_0 (eV)	B_e (cm^{-1})	σ_e (cm^{-1})	r_e (Å)	Ссылки
$\text{S}^{32}\text{S}^{34}$	$3\Sigma_g^-$							[847]
Sb_2	$(^1\Sigma)$	269,85 <i>H</i>	0,567	(3,7)				[66], [528a]
SbBi^{209}	$(^1\Sigma)$	220,0 <i>H</i>	0,50	(3,0)				[526]
SbCl^{135}		370,0 <i>H</i>	1,00					[341], [782]
SbF^{19}	$(^3\Pi)$	614,0 <i>H</i>	2,67	(4,0)				[594], [340a]
SbN^{14}	$(^1\Sigma)$	942,0 <i>H</i>	5,6	(4,8)				[170], [766], [745]
SbO^{16}	$(^1\Sigma)$	824,3 <i>H</i>	5,9	(3,5)				[507]
$\text{Sc}^{45}\text{O}^{16}$	$^2\Sigma$	971,55 <i>H</i>	3,95	(7)				[34]
Se_2^{80}	$^3\Sigma$	391,77 <i>H</i>	1,06	2,7	0,0907	0,00027	2,16	[542], [71], [548], [598]
SeO^{16}		908,9 <i>H</i>	4,8	(5)				[115]
SiBr	$^2\Pi$	425,4 <i>H</i>	1,5	(3,7)				[385]
$\text{Si}^{28}\text{Cl}^{35}$	$^2\Pi$	535,4 <i>H</i>	2,20	(4,2)				[384]
$\text{Si}^{(28)}\text{F}^{19}$	$^2\Pi$	856,7 <i>H</i>	4,7	(4,8)	[0,5795]		[1,603]	[72], [210]
$\text{Si}^{(28)}\text{H}^1$	$^2\Pi_r$	(2080)	*		7,496	0,213	1,521	[593]
$\text{Si}^{(28)}\text{H}^2$	$^2\Pi_r$				[3,842]		[1,528]	[593]
$\text{Si}^{28}\text{N}^{14}$	$^2\Sigma^+$	1151,680 <i>Z</i>	6,5600	(6,2)	0,7310	0,00567	1,572	[372]
$\text{Si}^{28}\text{O}^{16}$	$^1\Sigma^+$	1242,03 <i>Z</i>	6,047	(7,4)	0,7263	0,00494	1,510	[615], [939]
$\text{Si}^{28}\text{S}^{32}$	$^1\Sigma^+$	749,5 <i>H</i>	2,56	(6,2)			1,928	[80], [746], [921], [923], [747]
SiSe	$(^1\Sigma)$	580,0 <i>H</i>	1,78	(5,8)			(2,10)	[79], [921], [923]
Si^{28}Te	$(^1\Sigma)$	480,4 <i>H</i>	1,16	(5,5)			(2,29)	[79], [921], [923]

SnBr	2Π ⁴⁶⁾	247,7	H	0,62	(3,0)				[385]
SnCl ⁸⁵	2Π ⁴⁶⁾	352,4	H	1,1	(3,5)				[217], [383], [783]
SnF ¹⁹	2Π ⁵⁰⁾	585,3	H	2,67	(3,9)				[375], [941]
SnH ¹	2Π ⁵¹⁾						[5,31]		[699a], [827]
SnO ¹⁶	1Σ	822,4	H	3,73	(5,7)		0,3540	0,00450	[384a], [478]
SnS ⁸²	(1Σ)	488,25	H	1,47	(5,0)		[0,157]		[633], [744], [924]
SnSe	(1Σ)	333,16	H	1,247	(2,7)				[688], [898], [924], [748]
SnTe		263,7	H	1,1	(4,1)				[898], [924], [749]
S ⁸² O ¹⁶	$3\Sigma^-$	1123,73	Z	6,116	4,002 ⁵²⁾		0,70894	0,00562	[482], A
SrBr		[212]	H						[285]
SrCl ⁸⁵	2Σ	301,1	H	0,71	(3,9)				[551], [499]
SrF ¹⁹	(2Σ)	500,1	H	(2,2)					[391], [371]
SrH ¹	$2\Sigma^+$	1206,2	Z	17,0	(1,2)		3,6751	0,0814	[695], [499]
SrH ²	$2\Sigma^+$				(1,2)		1,8609	0,0292	[695]
SrJ ¹²⁷		173,9	H	0,42	(2,2)				[490a]
SrO ¹⁶	1Σ ⁴⁾	633,14	H	2,35	(5,2)		0,3738	0,00085	[479]
TbO	3Σ	251,5	H	0,55	2,3				[877]
Te ₂									[544], [262], [484], [861] [943]
TeO ¹⁶		796,1	H	3,40	(5,7)				[637]
Th ⁴⁸ Cl ⁸⁵	$3\Pi_n$ ⁵⁴⁾	456,4	H	6,3	(1,0)				[500]
Th ⁽⁴⁸⁾ O ¹⁶	$1\Sigma^+$	1008,12	H	4,519	(6,9)		0,5355	0,0031	[155], [139]
TiBr ⁸¹		192,10	H	0,39	3,189				[146], [828]
TiCl ⁸⁵	1Σ	283,75	H	0,818	3,797				[146], [340], [860]

Молекула	Нормальное состояние	ω_e (см^{-1})	$\omega_e x_e$ (см^{-1})	D_0 (eV)	B_e (см^{-1})	α_e (см^{-1})	r_e (см^{-1})	Ссылки
TlF ¹⁹	1Σ	475,00 H	1,89	$< 4,72$				[339]
TlH ¹	$(1\Sigma^+)$	1390,7 Z	22,7	(2,6)	4,806	0,154 *	1,870	[273]
TlJ ¹²⁷	$1\Sigma^+$	~ 122		$\leq 2,6$				[146], [883]
TlO ¹⁶								[826]
V ⁵¹ O ¹⁶	(2Δ) ⁴⁾	1012,7 H	4,9	(6,4)	0,3876	0,0024	1,890	[477]
Y ⁸⁹ O ¹⁶	(2Σ)	855,1 H	2,49	(9)				[389]
ZnCl ⁸⁵	2Σ	390,5 H	1,55	(3,0)				[164]
ZnH ¹	$2\Sigma^+$	1607,60 Z	55,135 *	(0,85)	6,6794	0,2500 *	1,5947	[652]
ZnH ²	$2\Sigma^+$				[3,3497]		[1,605]	[236]
(ZnH ¹) ⁺	$1\Sigma^+$	1916 Z	39 *	(2,5)	7,41	0,25	1,51	[84]
(ZnH ²) ⁺	$1\Sigma^+$	1364,8 Z	19,8	(2,5)	3,767	0,107	1,513	[242], A
ZnJ ¹²⁷	⁴⁾	223,4 H	0,75	(2,0)				[708]
Zr ⁹⁰ O ¹⁶	3Π ⁵⁵⁾	936,6 H	3,45	(7,8)	(0,619) ⁵⁶⁾	(0,007)	(1,416)	[470], [471], [915]

¹⁾ Эти значения получены из термохимических данных.

²⁾ Эти значения r_e вычислены из истинных, а не из эффективных значений B_e , приведенных в таблице (см. [328]).

³⁾ Дублетное расщепление: $1023,7 \text{ см}^{-1}$.

⁴⁾ Неизвестно, действительно ли это состояние является нормальным состоянием.

⁵⁾ Это самое нижнее из известных состояний, однако, по всей вероятности, не нормальное состояние.

⁶⁾ Из тепловых данных (Ko [408]).

⁷⁾ Из $D_0(\text{Br}_2)$, $D_0(\text{Cl}_2)$ и теплоты образования BrCl , полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

⁸⁾ Дублетное расщепление: 136 см^{-1} .

⁹⁾ Константа связи $A = 28,4$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

¹⁰⁾ Значение, вычисленное с помощью тепловых данных из $D(\text{CO})$. [См. следующие примечание].

¹¹⁾ Значение $D_0(\text{CO})$, равное $6,921 \text{ eV}$ [624], нельзя пока исключать, однако оно, повидимому, гораздо менее вероятно, чем значение, приведенное выше [314]. [В противоположность Герцбергу Гейдон и

Пенни [789], [790], наиболее вероятным значением $D_0(\text{CO})$ считают значение 11,054 eV, получающееся при иной интерпретации преддиссоциации молекулы CO. Окончательное решение вопроса об истинном значении величины $D_0(\text{CO})$ будет возможно только в результате более детального исследования спектра CO. (Прим. ред.)]

¹²⁾ Из цикла $D_0(\text{CO}^+) = D_0(\text{CO}) + I(\text{C}) - I(\text{CO})$, если считать, что ионизационный потенциал CO равен 13,9 eV и $D_0(\text{CO}) = 9,144$ eV (см., однако, примечание II).

¹³⁾ Согласно Финкельнбургу и Хану [223], анализ полос Cs_2 Лумиса и Куша [462] не верен. Они не дали, однако, новой интерпретации полос.

¹⁴⁾ Это значение было получено путем сравнения сплошного спектра поглощения F_2 со сплошным спектром поглощения других галогенов.

¹⁵⁾ Из опытов Брокуэя [127] с дифракцией электронов.

¹⁶⁾ Дублетное расщепление: 1150 cm^{-1} .

¹⁷⁾ Дублетное расщепление: 975 cm^{-1} .

¹⁸⁾ Данные Тила и Мак Вуда [662], которые исправили константы Джешпесена [380] с помощью данных, полученных из спектра комбинационного рассеяния.

¹⁹⁾ Эти данные непосредственно не наблюдались, а были вычислены из констант H_2^+ согласно формулам для эффекта изотопии.

²⁰⁾ Из $D_0(\text{H}_2)$, $D_0(\text{Br}_2)$ и теплоты образования HBr, полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

²¹⁾ Дублетное расщепление: 2653 cm^{-1} .

²²⁾ Из $D_0(\text{HBr})$, $I(\text{HBr}) = 12,1$ eV (Прайс [570]) и $I(\text{Br}) = 11,8$ eV.

²³⁾ Из $D_0(\text{H}_2)$, $D_0(\text{Cl}_2)$ и теплоты образования HCl, полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

²⁴⁾ Константа связи $A = 643,3 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

²⁵⁾ Из $D_0(\text{HCl})$, $I(\text{HCl}) = 12,9$ eV (Прайс [570]) и $I(\text{Cl}) = 13,0$ eV.

²⁶⁾ Самое низкое устойчивое состояние, но не нормальное.

^{26a)} Арно и М'Ивен [68a] получили из опытов с возбуждением электронным ударом $D_0(\text{He}_2) \approx 4,23$ и $D_0(\text{He}_2^+) \approx 4,70$ eV.

²⁷⁾ Из $D_0(\text{H}_2)$, $D_0(\text{F}_2)$ и из теплоты образования HF полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

²⁸⁾ Из данных, относящихся к жидкой Hg.

²⁹⁾ Из $D_0(\text{H}_2)$, $D_0(\text{J}_2)$ и из теплоты образования HJ, полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

³⁰⁾ Константа связи $A = 378,6 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

³¹⁾ Из опытов по электронной дифракции Максвелла, Гендрикса и Мозли [483].

³²⁾ Из $D_0(\text{N}_2)$, $I(\text{N})$ и $I(\text{N}_2)$ (см. табл. 37).

³³⁾ Дублетное расщепление: 484 cm^{-1} .

³⁴⁾ Дублетное расщепление: $120,5 \text{ cm}^{-1}$. ($\approx$ дублетному расщеплению)

³⁵⁾ Из $D_0(\text{N}_2)$, $D_0(\text{O}_2)$ и из теплоты образования NO, полученной термохимическим путем (Быховский и Россини [44a]).

³⁶⁾ Это состояние, вероятно, не является нормальным.

³⁷⁾ Дублетное расщепление: 223 cm^{-1} .

³⁸⁾ Дублетное расщепление: 198 cm^{-1} .

³⁹⁾ Константа связи $A = 140 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

⁴⁰⁾ Из данных Двайера и Ольденберга [777].

⁴¹⁾ На основании имеющихся в настоящее время данных значение 4,120 eV нельзя окончательно исключить.

⁴²⁾ Дублетное расщепление: 8266 cm^{-1} . Приведенные константы относятся к нижней компоненте дублета.

⁴³⁾ Дублетное расщепление: 221 cm^{-1} .

⁴⁴⁾ Дублетное расщепление: 418 cm^{-1} .

⁴⁵⁾ Дублетное расщепление: $207,9 \text{ cm}^{-1}$.

⁴⁶⁾ Дублетное расщепление: $160,83 \text{ cm}^{-1}$.

⁴⁷⁾ Константа связи $A = 141,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

⁴⁸⁾ Дублетное расщепление: 2467 cm^{-1} .

⁴⁹⁾ Дублетное расщепление: 2360 cm^{-1} .

⁵⁰⁾ Дублетное расщепление: $2317,3 \text{ cm}^{-1}$.

⁵¹⁾ Константа связи $A = 2182,7 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ дублетному расщеплению).

⁵²⁾ Значение $D_0(\text{SO}) = 5,148$ также находится в согласии со спектроскопическими данными (Мартин [482]). Но приведенное выше значение, по всей вероятности, является более правильным. Оно основано на предположении, что на границе преддиссоциации 5,148 eV имеет место диссоциация на $\text{S}(^1D) + \text{O}(^3P)$.

⁵³⁾ Из опытов по дифракции электронов Максвелла и Мозли [484]).

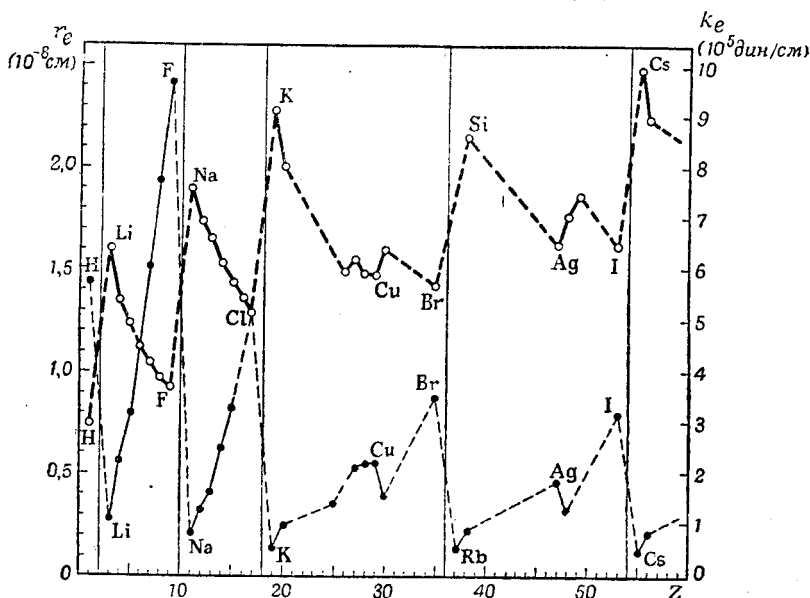
⁵⁴⁾ Константа связи $A = 100 \text{ cm}^{-1}$.

⁵⁵⁾ Три компоненты триплета имеют энергии 0; 292,1; 605,5 cm^{-1} .

⁵⁶⁾ Очень вероятно, что это значение B_e , взятое из [471], неправильно, так как вычисленное из него значение r_e слишком мало, например по сравнению с r_e для TiO .

Такое поведение находится в строгом соответствии с атомным радиусом. С другой стороны, силовые константы нормальных состояний молекул гидридов (кривая с крестиками на фиг. 180) ведут себя совершенно иначе, закономерно возрастаая в каждом периоде. Аналогичным образом ведут себя междядерные расстояния и силовые константы окислов и галогенидов.

На основании наших прежних рассуждений очевидно, что чем сильнее связь, тем меньше междядерное расстояние в молекулярном состоянии и тем больше силовая константа. Таким образом, меньшие значения r_e



Фиг. 180. Междядерные расстояния и силовые константы гидридов, как функции атомного номера.

Кривая, проведенная жирной линией, дает междядерные расстояния (левая шкала ординат), а кривая, проведенная тонкой линией, дает силовые константы (правая шкала ординат). Те части кривых, для которых нет экспериментальных точек, изображены пунктиром. Вертикальными линиями указаны периоды периодической системы. Несколько гидридов, для которых Z больше 60, на фигуре не указаны.

соответствуют большим значениям k_e и ω_e (см. также фиг. 180). Были сделаны различные попытки установить количественные соотношения между этими величинами.

Для различных электронных состояний одной и той же молекулы хорошо соблюдается следующее эмпирическое соотношение (Бердж [102] и Мекке [487]):

$$r_e^2 \omega_e = \text{const.} \quad (8.1)$$

Зная r_e для одного состояния молекулы, можно определить приближенные значения r_e для других состояний, если известны соответствующие им значения ω_e .

Приближенные значения r_e и ω_e электронных состояний различных молекул определяются следующей формулой, впервые данной Морзе [504] и впоследствии уточненной Кларком [157]:

$$r_e^3 \omega_e \sqrt{n} = C. \quad (8.2)$$

Здесь n — число электронов, находящихся вне замкнутых атомных оболочек; C — константа, имеющая одно и то же значение для одинаковых замкнутых атомных оболочек (например, для молекул, имеющих только замкнутые K -оболочки, $C = 9\,550$; если

в одном атоме замкнутой оболочкой является K -оболочка, а в другом атоме — L -оболочка, то $C = 12\,850$, если ω_e выражено в см^{-1} , r_e — в ангстремах).

Другие формулы были даны Беджером [76], [897] и Алленом и Лонгэром [61]. Следует заметить, что до настоящего времени эти формулы не имеют теоретического обоснования и никоим образом не могут считаться точными¹⁾.

В табл. 37 приведены ионизационные потенциалы двухатомных молекул, найденные путем спектроскопического анализа. В этой таблице для каждого случая указан метод определения. В случае O_2 значение ионизационного потенциала было получено из $D_0(\text{O}_2^+)$ и $I(\text{O})$ с помощью цикла $I(\text{O}_2) = D_0(\text{O}_2) + I(\text{O}) - D_0(\text{O}_2^+)$ [524]. Этот метод применим к другим молекулам, ионы которых можно исследовать. Однако во всех других случаях экспериментальные данные являются недостаточно полными.

Таблица 37

Ионизационные потенциалы двухатомных молекул, определенные путем спектроскопического анализа

Молекула	I (вольты)	Способы определения	Ссылки
H_2	15,427	Преионизация (серия Ридберга)	[94], [47]
He_2^*	4,253	Серия Ридберга	(33)
N_2	15,581	Серия Ридберга	[518], [733], [722], [900], [901]
O_2^{**}	12,2	Цикл	[524]
CO	13,92	Серия Ридберга	[798], [799]
HJ	10,38	Серия Ридберга	[570]

^{*}) Относится к низшему устойчивому состоянию $2\ ^3\Sigma_g^+$

^{**}) Серии Ридберга в спектре поглощения O_2 установлены в работе [902]. (Прим. ред.)

2. ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ В ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ ФИЗИКИ

Последующее изложение различных применений полосатых спектров не претендует на полноту. Мы рассмотрим здесь только некоторые характерные примеры. Подробное рассмотрение применений, представляющее больший интерес в случае многоатомных молекул, дано в т. II („Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул“).

Ядерная физика. В главах III и V мы подробно рассмотрели связь между наблюдаемым изменением интенсивности в полосатых спектрах и спином ядра (а также и статистикой ядер). Данные, относящиеся к статистике ядер, и значения спина ядра, определенные из полосатых спектров, приведены в табл. 38. Спин ядра можно также определить путем исследования сверхтонкой структуры атомных спектров (см. А. А., гл. V). Следует, однако, заметить, что с помощью исследования сверхтонкой структуры практически невозможно определенно установить,

¹⁾ В настоящее время известны и другие попытки установить взаимную связь между величинами r_e , ω_e (а также D_e , k_e) с помощью простых эмпирических соотношений. Такого рода эмпирические формулы, связывающие константы r_e и ω_e , были даны в работах [870], [807] и [879], константы r_e и D_e — в работах [759] и [750] и константы r_e и k_e — в работе [760]. Из относящихся сюда теоретических работ укажем работы [845] и [901]. (Прим. ред.)

когда спин I равен нулю, так как кажущееся отсутствие сверхтонкой структуры может также объясняться очень малым магнитным моментом ядра атома. Например, атомный спектр азота не имеет заметной сверхтонкой структуры, тогда как из полосатых спектров определенно следует, что ядерный спин I равен единице (см. стр. 154). Однако в других случаях, когда оба метода дают ядерный спин I , не равный нулю, мы имеем хорошее согласие (см. табл. 38). Что касается статистики ядер, то с помощью

Таблица 38

Значение ядерного спина и тип квантовой статистики, полученные путем анализа полосатых спектров

Ядро	I	Статистика	Ссылки
H^1	$\frac{1}{2}$ (S)	Ферми	[346], [397], [578]
H^2	1 (S)	Бозе	[525]
He^4	0	Бозе	[703], [33]
Li^7	$\frac{3}{2}$ (H)	Ферми	[282]
C^{12}	0	Бозе	[511]
N^{14}	1	Бозе	[549], [294], [579], [904]
N^{15}	$\frac{1}{2}$	Ферми	[424], [720a], [859]
O^{16}	0	Бозе	[510], [511]
F^{19}	$\frac{1}{2}$	?	[243], [51]
Na^{23}	$\frac{3}{2}$ (S) (H)	Ферми	[388]
P^{31}	$\frac{1}{2}$	Ферми	[368], [311], [903]
S^{32}	0	Бозе?	[545]
Cl^{35}	$\frac{5}{2}$ (H)	Ферми	[199], [511]
K^{39}	$> \frac{1}{2}$ (S) (H)	Ферми	[468], [458]
Se^{80}	0	Бозе?	[725], [542]
$Br^{79,81}$	> 0 (H)	Ферми	[134]
J^{127}	$\frac{5}{2}$ (H)	Ферми	[655]

Символ (S) обозначает, что данное значение I подтверждается опытом Штерна-Герлаха. Символ (H) обозначает, что данное значение I подтверждается исследованиями тонкой структуры.

исследований сверхтонкой структуры ее совсем нельзя определить. Она определяется путем исследования полосатых спектров, а также путем сложных измерений рассеяния, которые до сих пор были произведены только в случаях H и He.

Из табл. 38 мы видим (изучая чередование интенсивностей в полосатых спектрах), что ядра с четными массовыми числами, такие, как H^2 , He^4 , C^{12} , N^{14} , O^{16} и т. д., следуют статистике Бозе, а ядра с нечетными массовыми числами, такие, как H^1 , Li^7 , Na^{23} и т. д.,

следуют статистике Ферми. С этим связано правило, состоящее в том, что ядерный спин при четном массовом числе представляет собой целое число, а при нечетном массовом числе — полуцелое (см. табл. 38). Тот факт, что эти два правила справедливы не только для ядер с четными атомными номерами, но также и для ядер с нечетными атомными номерами (H^2 и N^{14}), является одной из существенных причин, заставляющих отвергнуть гипотезу о том, что ядро атома состоит из электронов и протонов, и принять модель ядра, состоящего из протонов и нейтронов (см., например, Разетти [28] и Бете и Бэчер [88]).

Парамагнетизм. Те газы, молекулы которых в нормальном состоянии имеют постоянный магнитный момент обнаруживают парамагнетизм. Температурная зависимость определяется законом Кюри

$$\chi = \frac{N\bar{\mu}^2}{3kT}. \quad (8.3)$$

Здесь χ — парамагнитная восприимчивость; N — число молекул в кубическом сантиметре;

$\bar{\mu}$ — средний магнитный момент рассматриваемого атома или молекулы (см. также А. А.).

Мы уже видели (см. гл. V, раздел 5), что для двухатомных молекул средний магнитный момент молекулы различен при разных значениях J , и поэтому мы должны, строго говоря, брать среднее по различным состояниям. Можно, однако, показать [45], что если мультиплетное расщепление велико по сравнению с kT , то мы получим очень хорошее приближение, подставляя в (8.3) вместо $\bar{\mu}$, составляющую магнитного момента, параллельную линии, соединяющей ядра (см. стр. 222):

$$\bar{\mu} = (\Lambda + 2\Sigma)\mu_0. \quad (8.4)$$

Если с другой стороны, мультиплетное расщепление мало по сравнению с kT , что всегда, например, имеет место в случае Гунда b , то мы должны просто сложить магнитные моменты, обусловленные спином и орбитальным движением [532], что приводит к выражению:

$$\bar{\mu}^2 = [\Lambda^2 + 4S(S+1)]\mu_0^2. \quad (8.5)$$

Большая часть химически устойчивых двухатомных молекул имеет нормальное состояние $^1\Sigma$ (см. табл. 36) и не имеет поэтому магнитного момента; такие молекулы диамагнитны. Только молекулы O_2 и NO (и, возможно, S_2 и Se_2) имеют нормальное состояние, отличное от $^1\Sigma$, и поэтому парамагнитны.

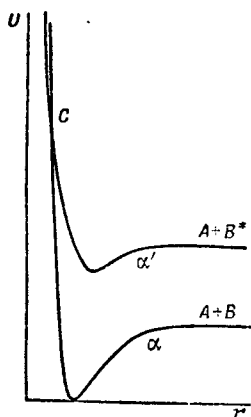
Нормальным состоянием O_2 является состояние $^3\Sigma$, т. е. $S = 1$, и поэтому, согласно (8.5), в (8.3), следует подставить $\bar{\mu}^2 = 8\mu_0^2$. Рассчитанное таким путем значение магнитной восприимчивости находится в очень хорошем согласии с наблюдаемым значением.

Нормальным состоянием NO является состояние $^2\Pi$, расщепление которого равно $120,5 \text{ см}^{-1}$ и компонента $^2\Pi_{1/2}$ которого является самой низшей. Так как при комнатной температуре расщепление дублета имеет тот же порядок величины, что и kT , то ни одна из вышеприведенных приближенных формул (8.4) и (8.5) не соблюдается. С другой стороны, при низких температурах, когда практически все молекулы находятся в состоянии $^2\Pi_{1/2}$, магнитный момент, а следовательно, и парамагнитная восприимчивость равны нулю, так как $\Lambda + 2\Sigma = 0$ (см. стр. 222). При более высоких температурах, когда расщепление мультиплета мало по сравнению с kT , терм $^2\Pi_{3/2}$, магнитный момент которого не равен нулю, также возбужден, и, согласно (8.5), в (8.3), следует подставить $\bar{\mu}^2 = 4\mu_0^2$, т. е. $\chi = N \cdot 4\mu_0^2/3kT$. Изменение восприимчивости между двумя предельными значениями 0 и $N \cdot 4\mu_0^2/3kT$ для промежуточных температур было подробно рассчитано Ван-Флеком [45]. Согласие с опытом получается вполне удовлетворительное [616], [654].

Столкновения атомов. При возбуждении атомов путем столкновений с другими атомами или ионами на мгновение как бы образуется двухатомная молекула (квазимолекула). Очевидно поэтому, что применение наших знаний о двухатомной молекуле может привести к более глубокому пониманию процессов столкновения.

Рассмотрим столкновение двух атомов, находящихся в нормальных состояниях (фиг. 181). Вообще говоря, атомы, приближаясь один к другому, а затем опять удаляясь один от другого, остаются на той же самой потенциальной кривой α . Если, однако, эта потенциальная кривая пересекает потенциальную кривую α' , отвечающую одному нормальному и

одному возбужденному атому, то может случиться, что после столкновения один атом останется в возбужденном состоянии (такой переход аналогичен преддиссоциации; см. гл. VII, раздел 2). Однако, как видно из фиг. 181, точка пересечения может быть достигнута и, следовательно, переход может произойти только тогда, когда кинетическая энергия, с которой два атома (A и B) сталкиваются между собой, значительно больше, чем энергия возбуждения атома B . В результате взаимодействия обоих состояний (см. стр. 217 и далее) и перекрытия собственных функций (туннельный эффект) переход может произойти несколько ниже точки пересечения двух потенциальных кривых. Вероятность таких процессов зависит от вероятности перехода без излучения.



Фиг. 181. Потенциальные кривые, соответствующие возбуждению атомов путем столкновений с другими атомами.

Вейцель и Бик [705] рассмотрели с этой точки зрения экспериментальные данные, относящиеся к возбуждению и ионизации инертных газов щелочными ионами (см. также Райс [584], Яблонский и Штюкельберг [657]¹⁾). С другими процессами столкновения мы уже имели дело при рассмотрении сплошных спектров (см. стр. 284) и индуцированной преддиссоциации (см. стр. 311).

Вопрос об обмене колебательной энергии при столкновениях, играющий важную роль в распространении звука и в кинетике химических реакций, рассмотрен во втором томе, так как он имеет значение главным образом для многоатомных молекул.

Природа жидкого и твердого состояний. Если исследовать с помощью спектроскопического анализа какое-либо вещество, причем сначала исследовать его в газообразном, а потом в жидком и в твердом состояниях, то по наблюдаемому при этом изменению спектра можно сделать некоторые выводы относительно природы и свойств этих агрегатных состояний. Например, Мак Леннан и Мак Леод [485] исследовали комбинационные спектры жидких H_2 , O_2 и N_2 . Во всех трех случаях колебательные полосы, наблюдающиеся в спектре соответствующего газа, присутствуют и в спектре жидкости, причем имеет место лишь небольшой сдвиг. Этот сдвиг находится в согласии с предположением, что различные молекулы связаны в этих жидкостях очень слабо, так что связь в молекуле изменяется незначительно. В случае H_2 вращательные линии также, повидимому, не испытывают изменений; это показывает, что в жидкости молекула H_2 может совершать квантованные вращения. Наличие квантованного вращения для HCl можно предполагать также в случае твердого состояния [320a], [635a]. Однако для большинства других молекул междумолекулярные силы, повидимому, настолько велики, что вращательное

¹⁾ Опыты Ханле [279a] по возбуждению аргона и гелия положительными ионами водорода и дейтерия также можно интерпретировать подобным образом. Ханле нашел, что возбуждение ионами D^+ имеет место при большей кинетической энергии, но меньшей скорости, чем возбуждение ионами H^+ . Хотя потенциальные кривые, а следовательно, и энергия точки пересечения на фиг. 181 существенно одинаковы в случае H^+ и в случае D^+ , прохождение через узкий потенциальный барьер в случае H^+ происходит при меньшей энергии, чем в случае D^+ , потому что масса H^+ меньше массы D^+ . При равной кинетической энергии скорость D^+ относится к скорости H^+ , как 1 к $\sqrt{2}$. Так как необходимая для возбуждения кинетическая энергия D^+ больше, чем кинетическая энергия H^+ , то отношение скоростей ближе к единице, хотя скорость D^+ все же меньше.

движение уже не квантуется. Исследуя данный газ при различных давлениях, можно проследить переход от строгого квантования к хаотическому движению.

Заметим, что в случае O_2 в жидком и твердом состояниях даже электронные полосатые спектры обнаруживают лишь очень незначительное смещение полос по сравнению со спектром газа. Однако вращательная структура полос оказывается совершенно различной и, кроме того, изменяется соотношение интенсивностей полос, по сравнению со спектром газа. Наблюдаются также некоторые новые полосы, которых мы здесь не будем касаться (см., например, Эллис и Кнезер [202], Салов и Штейнер [612] и Приходько [572]).

Были также подробно исследованы инфракрасные и комбинационные спектры таких молекул, как HCl , в различных растворах. Оказалось, что существует связь между смещением полос и полярностью растворителя (см., например, [563a], [707a] и [439b]).

Измерение высоких температур. В главе IV мы уже упоминали, что распределением интенсивности в полосе можно воспользоваться для определения температуры. Максимум интенсивности в полосе смещается при увеличении температуры в сторону более высоких значений J . Таким образом, из положения максимума можно определить температуру источника света или сосуда, в котором заключен поглощающий газ. Более точные и надежные значения можно получить путем измерения распределения интенсивности вращательных линий с последующим графическим построением зависимости $\ln I/(J' + J'' + 1)$ от $J(J+1)$ (см. фиг. 87). Согласно (4.59), точное значение температуры можно получить из наклона построенной таким путем прямой линии. Кнаусс и Мак Кэй применили другой метод [407]. Они определили, при каком значении J (или K) интенсивность в двух перекрывающихся ветвях полосы (например, в ветвях P и R) одинакова при равных (или почти равных) волновых числах. Эта точка смещается при увеличении температуры в сторону больших J (или K). Этот метод имеет то преимущество, что он не требует точных измерений интенсивности, но его применение ограничивается теми полосами, канты которых лежат не очень далеко от нулевой линии.

Спектроскопические методы определения температуры особенно важны в тех случаях, когда нельзя пользоваться обычными методами, например при определении температуры электрической дуги. Лохте-Хольтгрёвен и Мэкер [450] определили таким путем температуру углеродной дуги, пользуясь полосой $CN\ 3883\text{ Å}$ и учитывая все возможные источники ошибок, как, например, самопоглощение, самообращение и т. д. Они нашли, что температура оси дуги равна $7500^\circ K$. Этот метод применим, конечно, и ко многим другим случаям. Им можно пользоваться, например, для определения температуры пламени, температуры взрыва и т. д. Он играет также важную роль в астрофизике (см. ниже)¹.

¹ Чтобы избежать трудностей разрешения вращательной структуры полос, требующего применения малочувствительных приборов высокой разрешающей силы, для спектроскопического определения температуры был предложен ([900], [902], [903]) метод измерения общего распределения интенсивности в полосе (профиля интенсивности). Однако, главная трудность применения спектроскопического метода связана с тем необходимым условием, чтобы исследуемые молекулы находились в температурном равновесии, что далеко не всегда имеет место и что существенно ограничивает применимость и надежность метода. Это в особенности относится к спектрам испускания, в случае которых „вращательная“ (а также и „колебательная“) температура молекул в зависимости от условий и механизма их возбуждения может значительно отличаться от температуры источника. Относящиеся сюда отдельные случаи рассмотрены в нижеследующих работах: [762], [763], [764] — AlO ; [781] — AlH , BiH , CaH ; [822], [823] — N_2 , N_2^+ , CO , CN (Прим. ред.)

Вычисление термодинамических величин. Теплосодержание газа складывается из энергии вращения, энергии колебания и энергии поступательного движения молекул. В классической теории теплосодержание идеального газа строго пропорционально абсолютной температуре, тогда как согласно квантовой теории такая пропорциональность имеет место только при достаточно высоких температурах.

Ту часть энергии газа, которая соответствует поступательному движению молекул, всегда можно вычислить отдельно. Она равна

$$E_{\text{пост}} = \frac{3}{2} NkT, \quad (8.6)$$

где N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана.

Эта формула остается справедливой в очень хорошем приближении, даже если применить к поступательному движению молекул волновую механику.

Часть же энергии, которая определяется внутренними степенями свободы (вращение и колебание), равна

$$E_{\text{вн}} = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + N_3 \epsilon_3 + \dots, \quad (8.7)$$

где $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ — энергии различных молекулярных состояний (отнесенные к энергии самого низкого состояния); $N_1, N_2, \dots$ — соответствующие числа молекул, находящихся в этих состояниях.

Суммирование распространяется по всем молекулярным состояниям, для которых $N_n \neq 0$. Как и в предыдущем уравнении (3.12), числа N_n определяются следующим выражением:

$$N_n = N \frac{g_n e^{-\epsilon_n/kT}}{1 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + g_3 e^{-\epsilon_3/kT} + \dots}, \quad (8.8)$$

где g_n — статистический вес состояния n .

Сумма в знаменателе представляет собой сумму по состояниям

$$Q = 1 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + g_3 e^{-\epsilon_3/kT} + \dots \quad (8.9)$$

Пользуясь (8.8) и (8.9), мы получаем

$$E_i = \frac{N \sum g_n \epsilon_n e^{-\epsilon_n/kT}}{Q} = \frac{NkT^2 \frac{dQ}{dT}}{Q} = NkT^2 \frac{d}{dT} (\ln Q).$$

Таким образом, полная внутренняя энергия одного моля равна

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вн}} = \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{d(\ln Q)}{dT}. \quad (8.10)$$

Молярная теплоемкость (при постоянном объеме) представляет собой производную от внутренней энергии по температуре. Из (8.10) мы получаем

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} Nk + Nk \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d \ln Q}{dT} \right). \quad (8.11)$$

Из формул (8.10) и (8.11) мы видим, что внутреннюю энергию и теплоемкость молекулярного газа можно вычислить, если известна сумма по состояниям (для внутренних степеней свободы). Эту сумму по состояниям можно получить согласно (8.9), если из данных спектроскопического анализа известны уровни энергии молекул и их статистические веса. Вышеприведенные формулы имеют общий характер. В некоторых

случаях их можно значительно упростить с помощью некоторых приближений [252a], [392a], [264a], [398].

Вычисленные из спектроскопических данных значения теплоемкости прекрасно согласуются со значениями теплоемкости, полученными путем непосредственных тепловых измерений, поскольку такие измерения удается произвести. Правильность теории, повидимому, можно считать доказанной, и можно считать, что дальнейшие непосредственные измерения, которые представляют большие трудности, особенно при высоких температурах, вряд ли необходимы для двухатомных молекул [207]. Кроме того, спектроскопические данные позволяют предсказать теплоемкость даже для химически неустойчивых молекул, таких, как OH , CN и др., в случае которых теплоемкость нельзя определить путем непосредственных измерений.

Следует отметить, что выражение (8.9) содержит все низко лежащие состояния молекулы, т. е. если имеются низко лежащие возбужденные электронные состояния, то они также входят в это выражение. Так для O_2 согласие с опытом получается (Льюис и Эльбе [444]) только в том случае, если принять во внимание два низко лежащих состояния $^1\Delta$ и $^1\Sigma$ (см. стр. 254). Отметим, что состояние $^1\Delta$ было обнаружено таким путем прежде, чем его удалось наблюдать спектроскопически.

При вычислении теплосодержания и теплоемкости молекул с одинаковыми ядрами и с не равным нулю ядерным спином надо принять во внимание тот факт (указанный впервые Деннисоном [181]), что имеются две различные модификации, из которых одна имеет только четные, а другая только нечетные вращательные уровни (см. гл. III, раздел 2). Вследствие чрезвычайной медленности взаимного превращения, оказывается далеко не так просто подставить в (8.9) соответствующие статистические веса [в случае H_2 , $3(2J+1)$ для нечетных уровней]. Мы должны вычислить отдельно теплоемкость каждой модификации, а затем получить теплоемкость смеси, согласно отношению распространенностей двух модификаций [в случае H_2 , $C_v = \frac{3}{4} C_v(\text{орто}) + \frac{1}{4} C_v(\text{пара})$]. Изменение теплоемкости с температурой совершенно различно как для каждой из двух модификаций, так и для их смеси. Это позволяет отличить одну модификацию от другой, если осуществлено разделение (см. стр. 103). Однако различие теплоемкостей двух модификаций, так же как и различие между теплоемкостью смеси и теплоемкостью, вычисленной по (8.9), становится заметным только при температурах настолько низких, что kT и B имеют один и тот же порядок величины. Поэтому это различие наблюдалось до сих пор только для молекул H_2 и D_2 , в случае которых B относительно велико [677].

С вычислением теплоемкостей тесно связано вычисление энтропии S и свободной энергии F . Согласно статистической механике, энтропия определяется следующим выражением (если считать, что мы имеем дело с идеальным газом):

$$S = S_{\text{пост}} + Nk \ln Q + NkT \frac{d \ln Q}{dT}, \quad (8.12)$$

а свободная энергия определяется выражением

$$F = \frac{5}{2} NkT - S_{\text{пост}} T - NkT \ln Q + E_0, \quad (8.13)$$

где $S_{\text{пост}}$ — та часть энтропии, которая определяется энергией поступательного движения; E_0 — внутренняя энергия при абсолютном нуле.

Таким образом, энтропия и свободную энергию (последнюю с точностью до постоянной E_0) можно вычислить непосредственно из суммы по состояниям Q , т. е. значения этих величин всегда можно очень точно предсказать на основании спектроскопических данных [398], [731], [382a].

3. ПРИМЕНЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ

Спектроскопия молекул играет важную роль при изучении валентности и вообще при изучении химического взаимодействия (см. гл. VI), а также при решении многих других химических проблем.

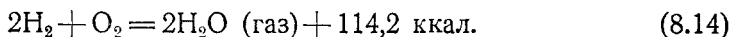
Свободные радикалы. Спектроскопические исследования показали, что многие полосатые спектры, возникающие в электрическом разряде, в пламени и т. д., испускаются двухатомными молекулами, которые химически неустойчивы при обычных условиях, т. е. свободными радикалами (см. также Мекке [489]). Существованием свободных радикалов и раньше объясняли многие химические процессы, но оно впервые было действительно доказано путем исследования полосатых спектров. Если, например, в разряде или в пламени присутствуют пары воды, то вблизи 3060 Å часто появляются полосы, анализ которых показывает, что они принадлежат свободному радикалу ОН. Подобным же образом доказывается существование радикалов СН, С₂, CN, NH и многих других. Существование и физическая устойчивость этих радикалов также доказываются путем измерений их междядерных расстояний, колебательных частот, теплот диссоциации и их электронной структуры (см. табл. 36).

Концентрацию свободных радикалов нельзя количественно измерить путем анализа спектров испускания, так как для возникновения полосатых спектров необходимо не только присутствие свободных радикалов, но также и их возбуждение. Для такой количественной проверки можно воспользоваться спектрами поглощения. Бонгеффер и Рейхард [119] впервые обнаружили радикалы ОН в нагретых до высокой температуры парах Н₂О, исследуя полосы поглощения ОН (спектр испускания ОН в этих парах отсутствует). Позднее Франк и Рейхардт [228] аналогичным путем доказали присутствие свободных радикалов NH при термическом разложении NH₃. Ольденберг и его сотрудники [540], [234] и [540a] определили путем анализа спектра поглощения концентрацию радикалов ОН в разряде в Н₂О и в Н₂О₂ и проследили за исчезновением ОН после прекращения разряда (см. также Мишер [493] и Уайт [707b])¹).

С доказательством существования свободных радикалов тесно связан тот факт, что в парах щелочных металлов, которые считались одноатомными, были обнаружены двухатомные молекулы.

Элементарные химические реакции в газах и хемилюминесценция. После того как было доказано, что свободные радикалы имеются в пламени, можно было надеяться достигнуть более значительных успехов в решении задачи об установлении отдельных стадий процесса горения и в понимании наблюдающегося в пламени процесса хемилюминесценции.

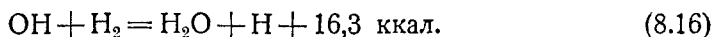
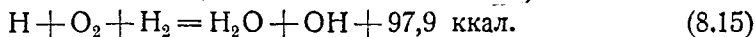
Рассмотрим, в качестве примера сгорание Н₂ с образованием Н₂О:



Эта реакция, по всей вероятности, осуществляется не просто в результате столкновения двух молекул водорода и одной молекулы кислорода, а в результате какого-то другого более сложного процесса. Однако мы могли лишь строить совершенно неясные предположения относительно отдельных стадий этого процесса, пока не было показано, что полосы, появляющиеся в спектре кислородно-водородного пламени (в виде хемилюминесценции), испускаются свободными радикалами ОН. Бонгеффер

¹ Для определения концентрации того или иного радикала по его спектру поглощения должна быть известна абсолютная величина вероятности соответствующего квантового перехода (коэффициент поглощения). Кроме радикала ОН [777], [50a]) в настоящее время вероятность перехода определена также для радикала CN [930]. (Прим. ред.)

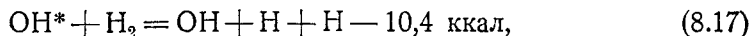
и Габер [117] предположили, что при образовании H_2O имеют место два элементарных процесса:



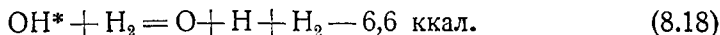
Это означает следующее: если образовалось несколько атомов H (например, при поджигании смеси), то каждый из этих атомов, согласно (8.15), образует при участии молекул O_2 и H_2 радикал OH и молекулу H_2O . Каждый радикал OH образует, в свою очередь, кроме молекулы H_2O , атом H , согласно (8.16), и процесс образования радикала повторяется снова. Мы получаем, таким образом, цепную реакцию. Правильность такой интерпретации была подтверждена Габером и его сотрудниками с помощью опытов, в которых к H_2 добавлялось некоторое количество атомов H (см. также Кассель [399]).

Особенно важное значение имеет тот факт, что теплоты элементарных процессов, недоступные непосредственным измерениям, могут быть точно вычислены из теплот диссоциации участвующих в данных процессах молекул (см. табл. 36). Например, в уравнении (8.15) энергия, которую необходимо затратить, чтобы диссоциировать все молекулы, входящие в левую часть уравнения, равна $D(\text{O}_2) + D(\text{H}_2) = 220,4$ ккал, тогда как для правой стороны уравнения эта величина будет равна $D(\text{H}_2\text{O}) + D(\text{OH}) = 318,3$ ккал (величину $D(\text{H}_2\text{O})$ см. ниже). Разность этих двух значений, равная 97,9 ккал, очевидно, представляет собой теплоту реакции. Теплоты реакций для (8.16) и для процессов, приведенных ниже, были вычислены аналогичным путем.

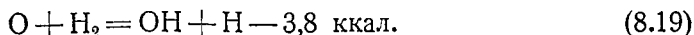
Мы видим, что оба процесса (8.15) и (8.16) сильно экзотермичны. Действительно освободившейся в результате процесса (8.15) энергии достаточно для того, чтобы возбудить полосы OH . Из опыта, повидимому, действительно следует, что наблюдаемое возбуждение этих полос в пламени (в виде хемилюминесценции) непосредственно вызывается элементарным процессом (8.15); это означает, что в результате такого процесса возникают возбужденные, а не нормальные радикалы OH [213]¹⁾. Возбужденный радикал OH может перейти в нормальное состояние с испусканием излучения и вступить затем в реакцию согласно (8.16), или же может, оставаясь возбужденным, вступить в реакцию с H_2 . Так как энергия возбужденного радикала OH равна 92,8 ккал, то при высоких температурах, кроме процесса (8.16), могут происходить также следующие процессы



или



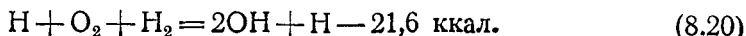
Процесс (8.7) наряду с нормальным радикалом OH дает два атома H , каждый из которых может начать новую цепь (разветвление цепи), так что при повышении температуры реакция пойдет, все ускоряясь (взрыв). Процесс (8.18) также дает разветвление цепи, так как атомы O (которые можно также создать искусственно) могут вступить в реакцию:



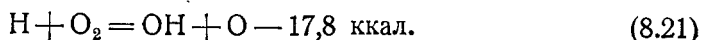
Знание полученных из спектроскопических данных теплот реакции позволяет установить, может ли постулированный процесс иметь место

¹⁾ Подробнее о механизме возбуждения радикалов OH в водородных пламенах, см. Кондратьев [506]. (Прим. ред.)

в действительности. Например, зная энергии диссоциации H_2 , O_2 и $OH^\bullet$ можно показать, что процессы



и

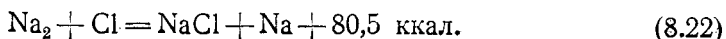


сильно эндотермичны и поэтому не имеют места при низких температурах. Если, однако, температура повысится (вследствие идущей реакции), то эти процессы станут возможными, вызывая, таким образом, разветвление цепи¹⁾.

Рассуждения, аналогичные тем, которыми мы пользовались, рассматривая горение водорода, применялись также к некоторым другим процессам горения и к другим химическим реакциям (см., например, Кассель [44]).

Из (8.17) и (8.18) явствует большое значение сведений о возбужденных состояниях радикалов. Эти сведения не только позволяют понять причину возникновения или отсутствия хемилюминесценции, но представляют собой иногда единственную возможность понять природу некоторых элементарных процессов. Если существует соответствующее возбужденное состояние, как, например, в случае OH , то радикалы могут иметь энергию, достаточную для осуществления той или иной реакции. При отсутствии возбуждения радикала OH процессы (8.17) и (8.18) были бы возможны только при чрезвычайно высокой температуре.

Атомы или молекулы, находящиеся в метастабильных состояниях, особенно эффективны как носители энергии в химических реакциях. В этом отношении хорошо известны метастабильные атомы Hg (состояние 3P_0 ; см. А. А). Метастабильные состояния $^1\Delta$ и $^1\Sigma$ молекулы O_2 играют, вероятно, такую же роль в некоторых химических реакциях. Высокие колебательные состояния молекулы также следует рассматривать как метастабильные, и поэтому они тоже могут иметь значения в элементарных химических процессах. Так было установлено [98], что хемилюминесцентное испускание линий натрия D в смеси паров хлора и натрия при низком давлении следует приписать сильно колеблющимся молекулам $NaCl$, возникающим в результате процесса



Столкновения этих молекул $NaCl$ с атомами Na и приводят к возбуждению последних²⁾.

Имеются четыре причины того, почему некоторые элементарные процессы не осуществляются при каждом столкновении, даже если они идут с выделением энергии.

1. Наличие энергии активации; это означает, что для того, чтобы реакция могла произойти, система должна обладать повышенной энергией. Как правило, это имеет место как при взаимодействии насыщенных молекул (например, $2H_2 + O_2 = 2H_2O$), так и в случае реакций, в которых участвуют радикалы или свободные атомы. Реакции, идущие при наличии энергии активации, впервые были рассмотрены с теоретической точки зрения (на основе квантовой механики) Лондоном [453]. В этих реакциях приходится иметь дело с взаимодействием по меньшей мере трех атомов, и поэтому мы рассматриваем их в томе II. Упомянем, однако,

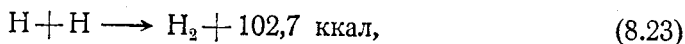
¹⁾ О действительном механизме горения водорода, см. Налбандян и Воеводский [50в]. (Прим. ред.)

²⁾ Подробнее о механизме возбуждения атомов щелочных элементов в высокоразреженных пламенах и о природе возбуждающих молекул, см. Кондратьев [838]. (Прим. ред.)

что для решения этой задачи необходимо знать потенциальные кривые участвующих в рассматриваемых реакциях двухатомных молекул [209].

2. Роль пространственного фактора; это означает, что реакция может иметь место только тогда, когда направление движения участвующих в столкновении частиц имеет определенную ориентацию в пространстве. Пространственный фактор играет роль только в системах, состоящих не из двух, а из большего числа атомов.

3. В случае рекомбинации двух атомов (или радикалов) реакция невозможна при двойных столкновениях (см. гл. VII, раздел 1). Например, реакция



которая должна была бы вызвать обрыв цепи (8.15) и (8.16), может произойти только в том случае, если в момент столкновения присутствует третий атом или молекула (тройное столкновение). Поэтому реакция (8.3) встречается очень редко. Цепь (8.15) и (8.16) обрывается не сразу и состоит, таким образом, из многих звеньев. Соединение атомов в двухатомные молекулы было подробно исследовано (и теоретически и экспериментально) [651], [321], [574], [576]. Было показано, что рекомбинация при двойном столкновении действительно невозможна; кроме того, оказалось, что различные атомы и молекулы в качестве третьего партнера в тройном столкновении обладают неодинаковой эффективностью.

4. Если при реакции имеет место электронный переход (первый случай преддиссоциации; см. стр. 347), то вероятность этого перехода может оказаться малой, вследствие чего реакция будет происходить не при каждом столкновении (например, синглетно-триплетные переходы; см. том II).

Можно думать, что в некоторых случаях, когда мы имеем дело с двухатомной молекулой, процесс, обратный процессу преддиссоциации, может привести к образованию молекулы при двойном столкновении или, по крайней мере, значительно увеличить продолжительность жизни промежуточного состояния и, следовательно, вероятность тройного столкновения. Согласно такому предположению, два атома должны были бы приближаться один к другому, следуя потенциальной кривой α' (фиг. 163), а затем должны были бы перейти (с некоторой вероятностью) на потенциальную кривую α . Они должны были бы оставаться на этой кривой в течение некоторого времени, а затем или снова перейти на кривую α и разлететься в стороны, или же перейти в нижнее устойчивое состояние в результате столкновения или излучения. Следует, однако, заметить, что чем более устойчиво состояние α в отношении преддиссоциации, тем меньше вероятность образования состояния α из α' . Кроме того, если вероятность преддиссоциации мала, то переход может иметь место только в том случае, когда два сталкивающихся атома случайно имеют дискретные энергии, в точности соответствующие квантовым состояниям α . Ввиду этих двух факторов, нужно заключить, что преддиссоциация не увеличивает вероятность рекомбинации двух атомов при двойном или тройном столкновении.

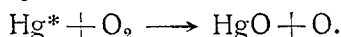
Первичные фотохимические процессы. Особенно важным частным случаем элементарных химических процессов являются первичные процессы фотохимических реакций. Интерпретация этих процессов стала возможной в значительной степени благодаря исследованиям молекулярных спектров (см., например, [46]).

Фотохимическая реакция в газе может, очевидно, произойти только в результате поглощения света рассматриваемым газом. Число первичных молекул или атомов, подвергшихся действию света, равно числу поглощенных квантов света (закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна). Результат фотохимической реакции зависит, прежде всего, от производимого светом первичного эффекта (первичный процесс) и, кроме того, от последующих реакций (вторичные процессы). Последние представляют собой процессы такого же типа, что и только что обсужденные. Мы рассмотрим здесь только первичный процесс.

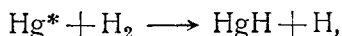
Характер данного фотохимического первичного процесса можно установить по спектру поглощения данного газа, основываясь при этом на предыдущих рассуждениях. Нужно различать три случая.

1. Поглощение в дискретном полосатом спектре. При поглощении света молекулы переходят в дискретное возбужденное электронное состояние, из которого они обычно возвращаются в нормальное состояние (или другое, нижнее состояние) по истечении времени порядка 10^{-8} сек. с испусканием излучения (флюоресценция). Энергия возбуждения может быть использована для химической реакции только в том случае, если в течение времени, равного продолжительности жизни возбужденного состояния¹⁾, произойдет столкновение с другой молекулой. В этом случае в результате столкновения возбужденная молекула сама может диссоциировать или может вступить в реакцию с сталкивающейся с нею частицей, или может просто передать свою энергию другой частице, которая явится затем начальным центром фотохимической реакции. В последнем случае молекула, поглощающая свет, действует только как сенсibilизатор и не испытывает изменения при реакции (сенсibilизированная фотохимическая реакция). Во всех трех случаях выход фотохимической реакции (по отношению к числу поглощенных квантов) сильно зависит от давления и уменьшается до нуля при уменьшении давления.

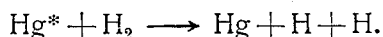
Случай, когда поглощающая молекула сама диссоциирует в результате столкновения с такими же молекулами, или с молекулами другого газа, наблюдался, например, для NO [225] и J₂ [575] (см. также индуцированную преддиссоциацию, стр. 311). Случай, когда имеет место реакция с другой молекулой или диссоциация другой молекулы, наблюдался до сих пор только тогда, когда поглощающими системами являлись атомы. Например, в парах Hg, смешанных с O₂ при возбуждении резонансной линией Hg, наблюдается реакция



В тех же парах, смешанных с H₂, при аналогичных условиях наблюдается диссоциация H₂ (см. А. А.)

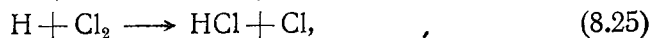


или



2. Поглощение в сплошном спектре. Поглощающие молекулы переходят в результате действия света в неустойчивое состояние и распадаются на атомы, обладающие большей или меньшей кинетической энергией (см. гл. VII, раздел 1). Это разложение не зависит ни от каких вторичных процессов, т. е. не зависит от давления. Число атомов в два раза больше числа поглощенных квантов света. Последующие реакции, возникающие в результате фотодиссоциации атомов, естественно, могут зависеть от давления. В таких случаях общий выход реакции в целом также будет зависеть от давления.

Наиболее известным примером такого случая является взрыв смеси H₂ — Cl₂ под влиянием облучения. При поглощении в сплошной области спектра (см. стр. 280) молекула Cl₂ расщепляется на два атома (Cl₂ + $h\nu$ → Cl + Cl), которые затем вступают в цепную реакцию (согласно Нернсту)



¹⁾ Продолжительность жизни возбужденного состояния не одинакова для всех молекул газа и имеет тот же смысл, как средняя продолжительность жизни радиоактивного вещества.

в результате чего получается взрыв. Возможно, что имеет некоторое значение тот факт, что один из атомов, образующихся при первичном процессе, находится в возбужденном состоянии $^2P_{1/2}$ (см. стр. 320); это делает первую реакцию более экзотермичной. Известны многие аналогичные фотореакции (причем не все из них имеют характер взрыва), в которых первичным процессом является непосредственная диссоциация галогенов, кислорода или других молекул¹⁾.

3. Поглощение в диффузном спектре (спектр преддиссоциации). В этом случае при поглощении света молекулы переходят в дискретное состояние, из которого они затем могут перейти с испусканием света в одно из нижних устойчивых состояний или же без излучения — в неустойчивое диссоциирующее состояние. Здесь, как и в случае 2, диссоциация не зависит от столкновений. Диссоциирует, однако, не каждая молекула, поглотившая квант света в диффузной области поглощения, а только некоторая часть молекул. В согласии с вышесказанным (см. стр. 297), эта часть все же близка к 100%, если рассматриваемые полосы поглощения диффузны. Выход первичного процесса может значительно отличаться от единицы только тогда, когда полосы поглощения будут резкими даже при большом разрешении, и преддиссоциацию можно будет обнаружить только вследствие обрыва (или ослабления интенсивности) в спектре испускания. Часто забывают о том, что преддиссоциация (т. е. не зависящий от давления выход первичного процесса) может иметь место даже и в том случае, когда в спектре поглощения отсутствует сколько-нибудь заметная диффузность.

Фотохимические реакции, вызываемые преддиссоциацией, мало исследованы в случае двухатомных молекул. При облучении смеси H_2 и S_2 светом в области диффузных полос S_2 было обнаружено фотохимическое образование H_2S [300]. Преддиссоциация, возможно, играет также роль при фотохимическом образовании озона при облучении O_2 светом, длина волны которого лежит ниже $1900 \text{ \AA}$ [224]. Большое число таких случаев известно для многоатомных молекул (см. том II)²⁾.

Химическое равновесие. Спектроскопия молекул не только играет большую роль при изучении элементарных процессов в химических реакциях, но позволяет также предвычислить равновесие химических реакций [252a], [392a], [264a], [382a]. Константа равновесия $K_p = p_{A'} p_{B'} \dots / p_A p_B \dots$ химической реакции $A + B + \dots \rightleftharpoons A' + B' + \dots$ в газовой фазе определяется равенством

$$RT \ln K_p = -\Delta E_0^0 - (F^0 - E_0^0)_{A'} - (F^0 - E_0^0)_{B'} - \dots + \\ + (F^0 - E_0^0)_A + (F^0 - E_0^0)_B + \dots, \quad (8.26)$$

где ΔE_0^0 — изменение энергии нулевого состояния системы; F^0 — свободная энергия; E_0^0 — внутренняя энергия данного газа при абсолютном нуле (энергия нулевого состояния).

$F^0 - E_0^0$ можно получить по (8.13) из спектроскопических данных для каждой компоненты системы. Верхний индекс ⁰ показывает, что каждая из этих величин относится к некоторому определенному состоянию. В простых случаях теплоту реакции, т. е. ΔE_0^0 , также можно получить

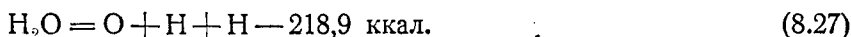
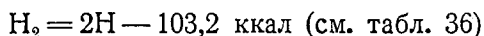
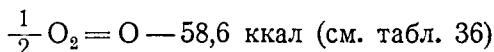
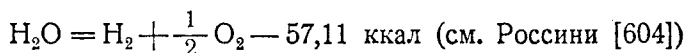
¹⁾ Кроме фотодиссоциации на нормальные и возбужденные атомы, наблюдалась также диссоциация на ионы (Теренин и Попов [666]), см. также [810].

²⁾ Об особенностях фотохимических реакций в области индуцированной преддиссоциации, см. Коидратьев [839]. (Прим. ред.)

из спектроскопических данных, так что константу равновесия и ее зависимость от температуры можно вычислить с большой степенью точности. Таким путем была вычислена, например, зависимость теплового равновесия $J_2 \rightleftharpoons 2J$ от температуры [257]. Эти вычисления находятся в полном согласии с опытом. Подобным же образом можно вычислить диссоциационное равновесие всех других двухатомных газов, если известны соответствующие им теплоты диссоциации (см. табл. Льюиса и Эльбе [445]).

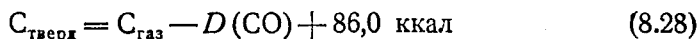
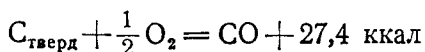
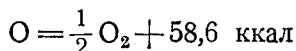
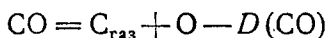
Иногда для случаев более сложного равновесия можно вычислить только значения $F^0 - E_0^0$ участвующих в реакции газов, тогда как теплоту реакции можно определить из тепловых измерений. Однако именно первые величины трудно, вообще говоря, получить из температурных данных, а теплоты реакции можно измерить относительно легко. Спектроскопические данные имеют поэтому большое значение для точного вычисления равновесия газа, например при взрыве CO, при синтезе аммиака или метанола, при получении водяного газа и др. Если в реакции участвуют многоатомные молекулы, то для вычисления константы равновесия необходимо, конечно, знать структуру этих молекул (см. том II). Кюль [425] предложил интересный способ вычисления эффективности двигателей внутреннего сгорания, основанный на определении химического равновесия.

Атомные теплоты образования и другие вопросы. Точное знание теплот диссоциации двухатомных молекул и радикалов имеет особенно важное значение при определении так называемых атомных теплот образования многоатомных молекул. Атомная теплота образования представляет собой энергию, необходимую для расщепления многоатомной молекулы на свободные атомы. В случае молекулы H_2O эта величина получается из $D(O_2)$, $D(H_2)$ и точного значения теплоты сгорания H_2 на основании следующих уравнений:



Таким образом, энергия, необходимая для расщепления молекулы H_2O на атом O и два атома H, находящаяся в нормальном состоянии, оказывается равной 218,9 ккал.

Подобным же образом была определена атомная теплота образования многих других молекул, особенно органических. Однако в случае органических молекул имеется одно затруднение, состоящее в том, что теплота сублимации L_1 твердого углерода до сих пор точно неизвестна (см. Герцберг [314]). Эту теплоту сублимации можно было бы точно определить, если была бы точно известна теплота диссоциации CO. Для этого надо воспользоваться следующими уравнениями:



Мы видим, что $L_1 = D(\text{CO}) - 86,0$ ккал. Если мы примем $D(\text{CO}) = 9,144 \text{ V} = 210,8$ ккал (не совсем вполне достоверное значение), то мы получим $L_1 = 124,8$ ккал. Если L_1 известно, то мы можем вычислить, например атомную теплоту образования метана на основании следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= \text{C}_{\text{тврд}} + 2\text{H}_2 - 16,18 \text{ ккал} \\ 2\text{H}_2 &= 4\text{H} - 206,4 \text{ ккал} \\ \text{C}_{\text{тврд}} &= \text{C}_{\text{газ}} - L_1 \\ \hline \text{CH}_4 &= \text{C}_{\text{газ}} + 4\text{H} - (L_1 + 222,6 \text{ ккал}) \end{aligned} \quad (8.29)$$

Подставляя приведенное выше значение L_1 , мы найдем, что атомная теплота образования метана равна 347,4 ккал¹⁾.

Часто делается допущение, что связи одинакового типа в различных многоатомных молекулах имеют одинаковую энергию связи; так, например, энергия связи OH равна половине атомной теплоты образования H_2O [см. (8.27)], т. е. равна 109,5 ккал, и сохраняет это значение также и в случае других молекул, имеющих группу OH. Подобным же образом предполагается, что энергия связи CH равна одной четверти атомной теплоты образования CH_4 , т. е. 86,9 ккал при принятом нами значении L_1 . Пользуясь этими значениями, мы можем, например, определить прочность связи C—O из атомной теплоты образования CH_3OH . Подобным же образом мы можем определить прочность связей C—C, C=C и $\text{C}\equiv\text{C}$ и др.

Полученные таким путем значения, естественно, не претендуют на большую точность, так как постулированное равенство энергий одинаковых связей в различных молекулах выполняется, конечно, только приближенно. Полученные значения дают, однако, некоторое представление об энергетических соотношениях в многоатомных молекулах, тогда как непосредственное определение работы, необходимой для удаления отдельных атомов из многоатомных молекул, до настоящего времени было возможным лишь в очень небольшом числе случаев. Отклонение истинных значений энергий связи от энергий, полученных из атомных теплот образования, иллюстрируется случаем молекулы H_2O , для которой энергия отщепления первого атома H равна 119,5 ккал [590], а энергия отщепления второго атома H равна 99,4 ккал [= $D(\text{OH})$], тогда как половина теплоты образования равна 100,9 ккал. Отсюда, конечно, не следует, что молекула H_2O является асимметричной.

4. ПРИМЕНЕНИЯ К АСТРОФИЗИКЕ

В течение последних лет молекулярные спектры стали широко использоваться в астрофизике. Мы дадим здесь только очень краткий и далеко не полный обзор различных применений молекулярных спектров в этой области. Мы упомянем также о тех немногих случаях, когда значительную роль играют спектры многоатомных молекул.

Земная атмосфера. Земная атмосфера поглощает проходящий через нее звездный (например, солнечный) свет (теллурические линии Фраунгофера). Это поглощение является исключительно молекулярным. С кисло-

¹⁾ В вышеприведенных рассуждениях все численные значения основаны на новых переводных коэффициентах, приведенных во введении. Поэтому эти значения несколько отличаются от тех, которые приведены в оригинальных статьях.

родом связаны интенсивные теллурические полосы в красной и инфракрасной областях спектра (см. стр. 207 и далее и фиг. 73) и, кроме того, полное поглощение в области $\lambda < 2400 \text{ \AA}$. Это полное поглощение в области $2400 - 2000 \text{ \AA}$ связано со сплошным спектром, соответствующим запрещенному переходу $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ (см. стр. 321 и фиг. 172), а в области $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ — с хорошо известной и чрезвычайно интенсивной системой полос Шумана-Рунге и примыкающим к этой системе полос сплошным спектром (см. стр. 320). Присутствующие в атмосфере пары воды дают большое число интенсивных линий поглощения в желтой, красной и близкой инфракрасной областях спектра, представляющих собой вращательно-колебательный спектр H_2O , и большое число линий в далекой инфракрасной области, принадлежащих к вращательному спектру H_2O . Кроме того, в инфракрасной области присутствует интенсивный вращательно-колебательный спектр двуокиси углерода. Подобно инертным газам, молекулярный азот поглощает только в вакуумной области спектра, т. е. в той области, где имеется интенсивное поглощение O_2 . В области $\lambda < 3000 \text{ \AA}$, кроме поглощения O_2 , наблюдается другое интенсивное поглощение, которое срезает все звездные спектры в этой области и которое следует приписать молекуле озона (O_3). На поверхности Земли озон практически совсем отсутствует, тогда как исследования солнечного спектра, проводившиеся для различных высот Солнца над горизонтом, а также во время полетов на аэростатах, показали, что концентрация озона в верхних слоях атмосферы относительно велика; она достигает максимума на высоте 20—30 км, а затем снова уменьшается. Общее количество озона соответствует слою толщиной 3 мм при атмосферном давлении. Озон образуется в результате фотохимической реакции, связанной с диссоциацией O_2 в ультрафиолетовой области поглощения ($\lambda < 2400 \text{ \AA}$) (см. стр. 320). Более подробные сведения относительно образования O_3 из O_2 в верхних слоях атмосферы можно найти у Ладенбурга [439] и Вульфа [724]. Адель, Сляйфер, Баркер и Футс [59], [60] наблюдали полосы озона также и в инфракрасном солнечном спектре¹⁾.

Полярное сияние и свечение ночного неба дают полосатые спектры испускания, возникающие в верхних слоях атмосферы. Кроме „запрещенных“ линий кислорода (см. А. А.), эти спектры почти исключительно²⁾ состоят из полос молекулы азота [180]³⁾. В соответствии с тем обстоятельством, что возбуждение полярного сияния объясняется возбуждением потоками заряженных частиц, относительная интенсивность различных систем полос N_2 приблизительно такая же, как в электрическом разряде при низком давлении. Отрицательные полосы азота (N_2^+) имеют наибольшую интенсивность. Кроме того, присутствуют запрещенные полосы $^3\Sigma - ^1\Sigma$ молекулы N_2 (см. фиг. 173). Эти полосы можно наблюдать в разряде только при очень специфических условиях [684], [396]. Их появление в спектре полярного сияния связано с тем фактом, что при очень низком давлении и при отсутствии стенок сосуда молекула N_2

¹⁾ В другой, более поздней, работе Адель и Лампланд [55b] нашли инфракрасную полосу поглощения (7,6 μ), которую, повидимому, следует приписать N_2O_5 . Это соединение может образоваться в слое озона.

²⁾ Бернард [87a] обнаружил в спектре ночного неба желтые линии натрия, а Кабан, Дюфэй и Гауцит [148b] попытались идентифицировать некоторые наблюдаемые полосы с полосами CN и C_2N . [Кроме того, Дюфэй [772] обнаружил в спектре ночного неба систему полос Герцберга, принадлежащих молекуле O_2 ; Барбье [738] открытую им в спектре ночного неба новую систему полос приписывает молекуле CO . (Прим. ред.)]

³⁾ См. также [816], [862], [905], [773], [751]. (Прим. ред.)

остается в состоянии $^3\Sigma$ достаточно долгое время, чтобы могло произойти излучение. В спектре ночного неба полосы $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ относительно более интенсивны, чем в спектре полярного сияния. Это различие между спектром ночного неба и полярного сияния показывает, что процессы возбуждения в обоих случаях совершенно различны. Чэпмен [153] объясняет свечение ночного неба хемилуминесценцией, возникающей при рекомбинации свободных атомов O, образующихся в течение дня под действием солнечного света (см. также стр. 319). Это объяснение, повидимому, довольно правдоподобно. Мы не будем, однако, вдаваться в дальнейшие подробности.

Температуру атмосферных слоев, в которых имеет место испускание света, можно найти из распределения интенсивности в полосах. Вегард и Тонсберг [685] измеряли с этой целью распределение интенсивности в полосах N_2^+ , присутствующих в спектре полярного сияния, однако без разрешения тонкой структуры полос, что было бы необходимо для более точного определения температуры и что очень трудно осуществить вследствие малой интенсивности света¹⁾.

Атмосферы планет. Кроме теллурических полос O_2 , O_3 и H_2O , присутствующих в солнечном спектре и во всех звездных спектрах, в спектре солнечного света, отраженного от Венеры, Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна, присутствуют другие характерные полосы, главным образом в красной области спектра, которые, очевидно, связаны с поглощением света атмосферами этих планет.

В случае Венеры наблюдались три интенсивные полосы при 8697, 7889 и 7826 Å. Эти полосы имеют очень простую структуру (простые Р- и R-ветви) и представляют собой вращательно-колебательные полосы молекулы CO_2 (линейной) [52], [55a]. Такие же полосы были получены в лаборатории Аделем и Сляйфером [57], при слое CO_2 толщиной 45 мм и давлении 47 ат. Исходя из интенсивности полос в спектре Венеры, Аделъ [54] сделал вывод, что над отражающим слоем ее атмосферы имеется 200 м-ат CO_2 . Кроме того, по максимуму распределения интенсивности в полосах Аделъ [55] нашел, что температура атмосферы Венеры несколько выше 50°C. Более точных измерений пока осуществить не удалось. В атмосфере Венеры до сих пор не было найдено других газов, кроме CO_2 .

В красной и близкой инфракрасной областях спектра планет Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна были найдены интенсивные и широкие полосы поглощения, которые в спектрах Урана и Нептуна захватывают даже зеленую область спектра. Вильдт [713a], [714] и Дэнхем [195] показали, что эти полосы принадлежат метану. Некоторые слабые полосы в спектре Юпитера следует приписать аммиаку (см. также [56]). Судя по интенсивности полос, метан присутствует на больших планетах в огромных количествах (так, на Нептуне, согласно [58], в количестве 40 км-ат). Отсутствие других углеводородов частично объясняется низкой температурой, а частично тем обстоятельством, что они фотохимически разлагаются под действием солнечного света [715]. Присутствие больших количеств метана заставляет думать, что в атмосферах больших планет имеется значительное количество молекулярного водорода (см., например, [607]). Присутствие H_2 трудно доказать путем непосредственного спектрального анализа, так как H_2 имеет электронный спектр поглощения только в вакуумной области и не имеет обычного вращательно-колебательного спектра. Однако при достаточно больших количествах H_2 можно

¹⁾ К вопросу об определении температуры верхних слоев атмосферы по спектру N_2 , см. Р. и Л. Герман [815]. (Прим. ред.)

наблюдать его квадрупольный вращательно-колебательный спектр (см. стр. 208) [315]). Исходя из ультрафиолетового спектра H_2 [380], можно точно предсказать положение ожидаемых линий. Эти линии, однако, очень тонки и далеко отстоят одна от другой, поэтому обнаружить их до сих пор не удавалось.

Несмотря на то, что имеет место сильное поглощение O_2 и H_2O в земной атмосфере, все же оказывается возможным обнаружить относительно малые количества этих газов в атмосфере планет, так как вследствие эффекта Допплера весь спектр планеты в целом несколько смещен относительно нормального положения. Адамс и Дэнхем [53] показали, что атмосфера Марса содержит менее $\frac{1}{1000}$ количества O_2 , присутствующего в земной атмосфере (если содержит вообще). Подобным же образом было показано, что концентрация паров H_2O в атмосфере Марса если не равна нулю, то очень мала.

Кометы. В спектрах комет, кроме слабого сплошного спектра с линиями Фраунгофера (отраженный солнечный свет), присутствуют интенсивные полосы испускания, в особенности красные и фиолетовые полосы CN, полосы Свана C_2 (см. фиг. 7), несколько полос CH, полосы $^2\Pi - ^2\Sigma$ молекулы CO^+ („полосы кометных хвостов“, см. фиг. 11,а) и фиолетовые полосы N_2^+ ¹⁾. Полосы CN, C_2 и CH наблюдаются только в спектре головной части кометы, тогда как полосы CO^+ и N_2^+ присутствуют главным образом в спектре хвоста кометы. Для всех систем полос нижним состоянием является нормальное состояние данной молекулы. Поэтому присутствие этих полос в кометах следует, вероятно, объяснить флуоресценцией, возбуждаемой солнечным светом. Более подробные исследования показали [730], что такое предположение находится в согласии с другими фактами и что с помощью его и можно объяснить свечение комет. На основании этого предположения из интенсивности полос Свана в головной части кометы (называемой также „комой“) в ее средней части („в ядре“ кометы) Вурм [78] определил порядок величины давления. Он получил $p < 10^{-10}$ мм в ядре и $p < 10^{-13}$ мм в головной части кометы.

При поглощении светового кванта, с которым, согласно вышеуказанному предположению, связано возбуждение свечения кометы, поглощающей свет, молекулы получают сильное ускорение в направлении от Солнца (давление света). Так возникает хвост кометы, который всегда направлен от Солнца.

Вурм [728] следующим образом пытался объяснить упомянутый выше важный факт, заключающийся в том, что полосы C_2 и CN отсутствуют в хвосте кометы, несмотря на то, что они более интенсивны, чем полосы CO^+ и N_2^+ в головной части кометы. При чрезвычайно низком давлении даже в голове кометы (см. выше) диссоциация молекул CN и C_2 при столкновении с другими молекулами не может приниматься в расчет, так как средняя длина свободного пробега имеет порядок величины диаметра головной части кометы. Чтобы объяснить отсутствие молекул CN и C_2 в хвосте кометы, следует только предположить, что эти молекулы фотохимически диссоциируют или ионизируются. Действительно, согласно принципу Франка-Кондона в случае C_2 переходы в спектре поглощения из нормального состояния в новое возбужденное состояние, найденные

¹⁾ Некоторые полосы, испускаемые ядрами комет, до сих пор не удавалось идентифицировать (см. [78], [148а]). [Работы, опубликованные после выхода в свет американского издания книги Герцберга, содержат данные о полосах CH, CH^+ , NH, OH, CN, C_2 , CO^+ , CH_2 и NH_2 [774], [752], [854], [855], [927] в спектрах комет. (Прим. ред.)]

Фоксом и Герцбергом [227] (см. фиг. 176), соответствуют неустойчивой или преддиссоциированной части верхней потенциальной кривой. Невозможно, однако, точно установить, каков будет действительный процесс разложения CN. Согласно предыдущему, все же нельзя сомневаться в том, что возможность диссоциации (или ионизации) солнечным светом является вполне реальной и, далее, что диссоциация (или ионизация) CO^+ и N_2^+ под влиянием солнечного света менее вероятна или же вовсе невозможна, например, вследствие того, что соответствующий спектр поглощения лежит слишком далеко в ультрафиолетовой области.

По всей вероятности, молекулы CN, C_2 , CO^+ и N_2^+ образуются фотохимическим путем из таких газов, как CO_2 , CO, $(\text{CN})_2$, N_2 и других газов, выделяющихся из твердых частей кометы. То обстоятельство, что мы не наблюдаем флюоресценции этих газов, объясняется тем, что их резонансные системы лежат в недоступной ультрафиолетовой области. Следует ожидать, что молекулы, возникающие в результате фотодиссоциации этих газов, будут иметь очень большую кинетическую энергию (см. стр. 281). Согласно Вурму [728], таким путем можно объяснить тот факт, что головная часть кометы простирается на значительное расстояние от ее ядра в сторону Солнца, т. е. в направлении, противоположном направлению давления света.

Чем больше интенсивность солнечного освещения, тем скорее будут разлагаться образовавшиеся в ядре кометы молекулы CN и C_2 , с возбуждением которых связано свечение головной части кометы. Поэтому мы должны наблюдать сокращение головной части кометы по мере приближения ее к Солнцу, что и имеет место в действительности. Это следует рассматривать как блестящее подтверждение взглядов Вурма [729a].

Звезды. Молекулярные спектры были найдены также в спектрах звезд, имеющих не слишком высокую температуру (см., например, [660], [115a]¹). В спектре поглощения Солнца присутствуют довольно слабые полосы C_2 , CN, MgH, CH, NH, OH, SiH, SiN, SiF, PH и CP. В солнечных пятнах интенсивность поглощения этих полос увеличивается и, кроме того, появляются полосы AlH, CaH, AlO, BO, TiO и ZrO [606]. Все эти молекулы должны присутствовать в обрабатываемом слое Солнца. Некоторые другие молекулы, такие, как H_2 , O_2 и N_2 , которые должны, конечно, присутствовать, идентифицировать не удастся, так как они не имеют резонансных систем в доступной области спектра.

При переходе от Солнца к звездам, имеющим низкую температуру, интенсивность поглощения полос значительно растет и для звезд типов M, N и R становится, наконец, так велика, что полосы составляют характерную особенность их спектра. Наиболее интенсивными являются полосы TiO, ZrO, C_2 и CN. Полосы TiO и ZrO преимущественно в главном ряду K—M и классе S, тогда как C_2 и CN (обычно без TiO и ZrO) присутствуют главным образом в побочном ряду R—N.

Было вычислено [713], [606], [600], [149] диссоциационное равновесие в звездах, на основе относительной распространенности различных элементов, которая известна (приблизенно) из линейчатого спектра Солнца. Для этих вычислений, естественно, требуется точное знание теплот диссоциации и других молекулярных констант (см. табл. 36). Вышеупомянутые авторы определили изменение концентрации различных молекул

¹ Из более поздних работ, см. [769] (о Кита — ScO), [933] (класс R — NH), [856], [775] (Солнце — CH), [912], (цефеиды — CH), [804] (красные карлики — CN), [735] (Солнце — CH, NH, OH, CN, SiH, MgH, C_2 , TiO, CaH, AlO, ZrO, O_2 , MgO, BH, ScO, JO, MgF, SrF), [876] (Солнце — CH, CN), [857] (межзвездное пространство — CH, CN, NaH), [891] (класс R — $\text{C}^{13}\text{N}^{14}$). (Прим. ред.)

в зависимости от спектрального класса и массы звезды (звезды-гиганты или звезды-карлики). Для главного ряда $K-M$ и класса S полученные результаты дают хорошее согласие с наблюдениями. Например, легко объясняется тот факт, что интенсивность полос CN , CH и C_2 после прохождения через максимум уменьшается при переходе к более холодным звездам, тогда как интенсивность полос TiO приближается к очень большому, почти постоянному значению. Наблюдаемая относительно большая интенсивность гидридных и оксидных полос объясняется высокой концентрацией присутствующих в звездах водорода и кислорода.

Следует предположить, что в случае звезд ряда $R-N$ имеет место другая относительная распространенность элементов. Повидимому, достаточно в уравнениях поменять местами распространенности углерода и кислорода, т. е. достаточно предположить, что углерод имеет значительно большую распространенность. Таким путем можно сразу объяснить и то, что в спектре этих звезд отсутствуют полосы TiO и полосы других оксидов. С другой стороны, полосы C_2 , CN и CH имеют большую интенсивность, так как атомы C уже не участвуют в образовании гораздо более устойчивого CO ¹⁾.

Обратно, из большой интенсивности наблюдаемых полос Свана и из вычислений диссоциационного равновесия следует, что концентрация углерода в звездах ряда $R-N$ очень велика, а концентрация кислорода очень мала. Подобным же образом по интенсивности других молекулярных спектров поглощения (например, спектров поглощения VO и SiF) можно найти (конечно только приближенно) концентрацию атомов V и Si , присутствие которых можно с трудом установить на основании одного только атомного спектра. Кроме того, с помощью вычислений диссоциационного равновесия можно доказать присутствие таких молекул, как H_2 , CO , O_2 , и др., которые нельзя обнаружить спектроскопически.

Точность вычислений условий равновесия сильно зависит от значений теплот диссоциации. Если бы мы, кроме известных теплот диссоциации H_2 , O_2 и N_2 , знали более точные значения теплот диссоциации CO , C_2 и др., то мы, вероятно, получили бы еще лучшее согласие между теорией и опытом. Другим неопределенным фактором является абсолютная вероятность переходов, которой наряду с концентрацией молекул определяется наблюдаемая интенсивность спектра поглощения и которую во многих случаях можно оценить только очень приближенно.

На основании зависимости диссоциационного равновесия от температуры нужно ожидать, что в случае переменных звезд с низкой температурой интенсивность полос поглощения должна следовать изменению яркости. Это действительно имеет место. Существуют переменные звезды, в спектре которых определенные полосы, например полосы TiO , практически совсем отсутствуют при максимуме яркости и очень интенсивны при минимуме. Особенный интерес представляет появление ярких линий испускания в спектрах некоторых переменных звезд с длинным периодом (например, о Кита), несмотря на их сравнительно низкую температуру. Согласно Вурму [729], возбуждение этих линий испускания, по всей вероятности, связано с хемилюминесценцией (стр. 319), причем энергия, освобождающаяся при рекомбинации двух атомов, вызывает возбуждение третьей участвующей в столкновении частицы. Если в этом процессе принимают участие метастабильные атомы или молекулы, то становится понятна причина возбуждения линий, имеющих высокую энергию воз-

¹⁾ В случае звезд с интенсивными полосами Свана наблюдались также полосы изотопной молекулы $C^{12}C^{13}$ и даже C_2^{13} . Отношение их интенсивностей указывает, повидимому, на большую, чем на Земле, распространенность C^{13} . Однако этот вопрос пока еще остается невыясненным.

буждения, например атомные линии водорода. Это явление, однако, еще не исследовано во всех деталях. Возможно также, что возникновение некоторых линий испускания объясняется простой фотодиссоциацией на возбужденные атомы.

Резкая зависимость диссоциационного равновесия от температуры позволяет, обратно, сделать некоторые выводы, касающиеся температуры звезд, на основании относительных интенсивностей наблюдаемых полос различных молекул. Другой, более точный метод определения температуры из полосатых спектров основан на измерении распределения интенсивности в колебательной или вращательной структуре полос. Это распределение интенсивности соответствует, конечно, чисто тепловому возбуждению (по крайней мере, в основном). Вурм [727] воспользовался для определения температуры полосами C_2 и CN с высокими значениями v'' и отношением их интенсивностей к интенсивностям полос с $v''=0$, допуская, конечно, различие в вероятностях перехода вследствие принципа Франка-Кондона (см. стр. 151 и далее¹⁾ ²⁾.

В случае Солнца, когда применима большая дисперсия, для определения температуры можно воспользоваться тонкой структурой (см. стр. 349). При этом, согласно Ричардсону [588], можно определить не только температуру, но также и градиент температуры в обрабатываемом слое Солнца, так как распределение интенсивности высших вращательных линий соответствует более высокой температуре, тогда как распределение интенсивности низших вращательных линий — более низкой температуре обрабатываемого слоя. Пользуясь полосой CN 4315 Å, Ричардсон нашел, что температура самой низкой части обрабатываемого слоя равна 6080°K, а температура самой верхней части равна 4430°K. Это соответствует градиенту температуры 13 градус/км.

Приведенные нами примеры показывают, какую важную роль играет исследование молекулярных спектров в области астрофизики. Эта область исследований только недавно начала развиваться, и следует ожидать, что изучение молекулярных спектров космических источников даст еще более важные и интересные результаты³⁾.

¹⁾ См. также [918], [841], [895]. (Прим. ред.)

²⁾ Более поздние исследования вращательной структуры [729] позволяют, повидимому, сделать вывод, что во внешних слоях атмосфер звезд класса N имеет место очень сильное отклонение от теплового равновесия. Поэтому температуры, определенные вышеописанным способом, представляют собой не истинные, а „колебательные“ температуры (см. стр. 224).

³⁾ В качестве одного из применений, не упомянутых автором, укажем на использование спектроскопии двухатомных молекул в обычном спектральном анализе. Так, было показано, [878], что интенсивность полос AlO может быть использована как стандарт при анализе алюминиевых сплавов. См. также [932] (Прим. ред.)

ЛИТЕРАТУРА

1. СПРАВОЧНИКИ, МОНОГРАФИИ, УЧЕБНИКИ И ТАБЛИЦЫ

1. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Berlin, 1928—33; a) Band 19, Herstellung und Messung des Lichtes; b) Band 21, Licht und Materie; c) Band 24, 1. Teil (zweite Auflage) Quantentheorie.
2. Wien-Harms, Handb. d. Exper., Leipzig, 1927—31; a) Band. 21, Anregung der Spektren, Apparate und Methoden der Spektroskopie, Stark-Effekt; b) Ergänzungs-Band 1 Bandenspektren.
3. E. C. C. Baly, Spectroscopy, London, 1924—27.
4. Kayser-Konen, Handb. d. Spektroskopie, Leipzig, 1905—33.
5. Handb. d. Radiologie, Band. 6, Quantenmechanik der Materie und Strahlung, Teil II, Moleküle, Leipzig, 1934.
6. Eucken-Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Leipzig, 1932; a) Band 1, Theorien des Aufbaus der Materie; b) Band. 9, Die Spektren.
7. F. A. Jenkins and H. E. White, Physical Optics, New York, 1937.
8. A. E. Ruark and H. C. Urey, Atoms, Molecules and Quanta, New York, 1933.
9. L. Pauling and S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra, New York, 1930.
10. H. Kuhn, Atomspektren, Leipzig, 1934.
11. H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, New York, 1934.
12. E. U. Condon and E. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, 1935.
13. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, М., 1948.
14. K. W. Meissner, Spektroskopie, Sammlung Götschen Nr. 1091, Berlin, 1935.
15. E. U. Condon and P. M. Morse, Quantum Mechanics, New York, 1929.
16. А. Зоммерфельд, Волновая механика, М. — Л., 1933.
17. В. Гейзенберг, Физические принципы квантовой теории, М. — Л., 1934.
18. П. Дирак, Основы квантовой механики, изд. 2-е, М. — Л., 1937.
19. A. Haas, Wave Mechanics and the Quantum Theory, London, 1931.
20. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. 1, М. — Л., 1934.
21. H. A. Kramers, Die Grundlagen der Quantentheorie, Leipzig, 1933.
22. E. Fues, Einführung in die Quantenmechanik, Leipzig, 1935.
23. L. Pauling and E. B. Wilson, introduction to Quantum Mechanics, New York, 1935.
24. A. Lande, Principles of Quantum Mechanics, 1937.
25. S. Dushman, Elements of Quantum Mechanics, New York, 1938.
26. E. C. Kemble, Fundamental Principles of Quantum Mechanics, New York, 1937.
- 26a. V. Rojansky, Introductory Quantum Mechanics, New York, 1938.
27. Ван-дер-Верден, Метод теории групп в квантовой механике, Харьков — Киев, 1938.
28. Ф. Разетти, Ядерная физика, М. — Л., 1934.
29. E. C. Kemble, R. T. Birge, W. F. Colby, F. W. Loomis and L. Page, Molecular Spectra in Gases, National Research Council Bulletin 57, Washington, 1930.
30. R. Mecke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie, Berlin, 1929.
31. Р. Крониг, Полосатые спектры и строение молекул, Харьков — Киев, 1935.
32. R. de L. Kronig, The Optical Basis of the Theory of Valency, 1935.
33. W. Weizel, Bandenspektren, Leipzig, 1931.
34. W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules, London, 1932.
35. W. Finkelburg, R. Mecke, O. Reinkober and E. Teller, Molekül- und Kristallgitterspektren, Leipzig, 1934.
36. H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme, I. Tabellen, II. Text, Berlin, 1935—36.
37. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin, 1928.
38. J. Leconte, Le Spectre Infrarouge, Paris, 1928.
39. F. J. G. Rawlins and A. M. Taylor, Infrared Analysis of Molecular Structure, 1929.
40. C. Schaefer and F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, 1930.
41. K. W. F. Kohlrusch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin, 1931. Ergänzung, Berlin, 1938.
42. W. Finkelburg, Kontinuierliche Spektren, Berlin, 1938.
43. A. E. van Arkel and J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig, 1931.

44. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Л. 1937.
- 44a. F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 1936.
45. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, 1932.
46. К. Бонгеффер и П. Гартек, Основы фотохимии, М. 1935.
47. О. W. Richardson, Molecular Hydrogen and Its Spectrum, 1934.
48. А. Фаркас, Орто-водород, пара-водород и водород тяжелых молекул, М. — Л., 1936.
49. Г. Гельман, Квантовая химия. М. — Л., 1934.
- 49a. Л. Паулинг, Природа химической связи, М., 1947.
50. R. F. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States, New York, 1932.
- 50a. В. Кондратьев, Свободный гидроксил, М. 1939.
- 50б. В. Кондратьев, Спектроскопическое излучение химических газовых реакций, М. — Л. 1944.
- 50в. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, М. — Л. 1949.

II. ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

51. J. Aars, Zs. f. Phys. **79**, 122 (1932).
52. W. S. Adams and Th. Dunham, Publ. Astron. Soc. Pac. **44**, 423 (1932).
53. Astrophys. Journ. **79**, 308 (1934).
54. A. Adel, Astrophys. Journ. **85**, 345 (1937).
55. там же **86**, 337 (1937).
- 55a. A. Adel and D. M. Dennison, Phys. Rev. **43**, 716, **44**, 99 (1933).
- 55b. A. Adel and C. O. Lampland, Astrophys. Journ. **87**, 198 (1938).
56. A. Adel and V. M. Slipher, Phys. Rev. **46**, 902 (1934); **47**, 651 (1935).
57. там же **46**, 240 (1934).
58. там же **47**, 787 (1935).
59. A. Adel, V. M. Slipher and E. F. Barker, Phys. Rev. **47**, 580 (1935).
60. A. Adel, V. M. Slipher and O. Fouts, там же **49**, 288 (1936).
- 60a. R. G. Aickin and N. S. Bayliss, Trans. Faraday Soc. **33**, 1333 (1937).
61. H. S. Allen and A. K. Longair, Phil. Mag. **19**, 1032 (1935).
62. G. M. Almy and C. D. Hause, Phys. Rev. **42**, 242 (1932).
63. G. M. Almy and R. B. Horsfall, там же **51**, 491 (1937).
64. G. M. Almy and G. R. Irwin, там же **49**, 72 (1936).
65. G. M. Almy and M. P. Rassweiler, там же **53**, 890 (1937).
66. G. M. Almy and H. A. Schultz, там же **51**, 62 (1937).
67. G. M. Almy and M. C. Watson, там же **45**, 871 (1934).
68. E. Amaldi, Zs. f. Phys. **79**, 492 (1932).
- 68a. F. L. Arnot and M. B. McEwen, Proc. Roy. Soc. London **171**, 120 (1939).
69. M. F. Ashley, Phys. Rev. **44**, 919 (1933).
70. R. K. Asundi and S. M. Karim, Proc. Ind. Acad. **6A**, 328 (1937).
71. R. K. Asundi and Y. P. Parti, там же **6A**, 207 (1937).
72. R. K. Asundi and R. Samuel, там же **3A**, 346 (1936).
73. Л. Авраменко и В. Кондратьев, ЖЭТФ **7**, 249 (1937).
74. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 471 (1929).
75. H. D. Babcock and W. P. Hoge, Phys. Rev. **37**, 227 (1931).
76. R. M. Badger, Journ. Chem. Phys. **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
77. H. Baerwald, G. Herzberg and L. Herzberg, Ann. d. Phys. **20**, 569 (1934).
78. F. Baldet, Ann. Observ. Astronomie physique de Meudon **7**, 53 (1926).
79. R. F. Barrow, Proc. Phys. Soc. London **51**, 267 (1939).
80. R. F. Barrow and W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London **169**, 45 (1938).
- 80a. E. Bartholomé, Zs. f. phys. Chem. **B23**, 131 (1933).
81. J. H. Bartlett, Phys. Rev. **37**, 507 (1931).
82. N. S. Bayliss, Proc. Roy. Soc. London **158**, 551 (1937).
- 82a. J. Y. Beach, Journ. Chem. Phys. **4**, 353 (1936).
83. H. Bell and A. Harvey, Proc. Phys. Soc. London **50**, 427 (1938).
84. E. Bengtsson-Knave, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. **8**, No. 4 (1932).
85. E. Bengtsson-Knave and E. Hulthén, Zs. f. Phys. **52**, 275 (1928).
86. E. Bengtsson-Knave and E. Olsson, там же **72**, 163 (1931).
87. E. Bengtsson-Knave and R. Rydberg, там же **59**, 540 (1930).
- 87a. R. Bernard, там же **110**, 291 (1938).
88. H. A. Bethe and R. F. Bacher, Rev. Mod. Phys. **8**, 82 (1936). (Есть русский перевод: Г. Бере и Р. Бечер, Физика ядра, Харьков, 1938).
89. H. Beutler, Zs. f. Phys. **50**, 581 (1928).
90. там же Zs. f. phys. Chem. **B27**, 287 (1934).
91. там же **B29**, 315 (1935).
92. H. Beutler, A. Deubner and H. O. Jünger, Zs. f. Phys. **98**, 181 (1935).
93. H. Beutler and B. Josephy, там же **53**, 747 (1929).

94. H. Beutler and H. O. Jünger, там же **100**, 80 (1936).
95. " " там же **101**, 285 (1936).
96. " " там же **101**, 304 (1936).
97. H. Beutler and H. Levi, Zs. f. phys. Chem. **B24**, 263 (1934).
98. H. Beutler and M. Polanyi, там же **B1**, 3 (1928).
99. O. Bewersdorff, Zs. f. Phys. **103**, 598 (1936).
100. B. N. Bhaduri and A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London **145**, 321 (1934).
101. S. Bhagavantam, Phys. Rev. **42**, 437 (1932).
102. R. T. Birge, там же **25**, 240 (1925).
103. " там же **28**, 1157 (1926).
104. " Trans. Faraday Soc. **25**, 707 (1929).
105. " там же **25**, 718 (1929).
106. " Phys. Rev. **37**, 841 (1931).
107. " Rev. Mod. Phys. **1**, 1 (1929).
108. " Phys. Rev. **40**, 319 (1932).
109. " Nature **134**, 771 (1934).
110. " Phys. Rev. **52**, 241 (1937).
111. R. T. Birge and J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257 (1928).
112. R. T. Birge and J. D. Shea, Univ. Cal. Publ. Math. **2**, 67 (1927).
113. R. T. Birge and H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
114. H. Biskamp, Zs. f. Phys. **86**, 33 (1933).
115. L. and E. Bloch and Ch. Shin-Piauw, C. R. **201**, 824 (1935).
- 115a. N. T. Bobrovnikoff, Astrophys. Journ. **89**, 301 (1939).
116. K. F. Bonhoeffer and L. Farkas, Zs. f. phys. Chem. **A134**, 337 (1927).
117. K. F. Bonhoeffer and F. Haber, там же **A137**, 263 (1928).
118. K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, там же **B4**, 113 (1929).
119. K. F. Bonhoeffer and H. Reichardt, там же **A139**, 75 (1928).
120. M. Born and J. Franck, Zs. f. Phys. **31**, 411 (1925).
121. M. Born and J. E. Mayer, там же **75**, 1 (1932).
122. M. Born and R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457 (1927).
123. L. v. Bozóky, Zs. f. Phys. **104**, 275 (1937).
124. W. H. Brandt, Phys. Rev. **50**, 778 (1936).
125. B. A. Brice, там же **35**, 960 (1930).
126. " там же **38**, 658 (1931).
127. L. O. Brockway, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1348 (1938).
128. " Rev. Mod. Phys. **8**, 231 (1936).
129. P. H. Brodersen, Zs. f. Phys. **104**, 135 (1936).
130. H. H. Brons, Dissertation (Groningen, 1934).
131. " Proc. Amst. **38**, 271 (1935).
132. W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 709 (1931).
133. " там же **38**, 1179 (1931).
134. " там же **39**, 777 (1932).
135. " там же **42**, 355 (1932).
136. " Zs. f. Phys. **82**, 768 (1933).
137. W. G. Brown and G. E. Gibson, Phys. Rev. **40**, 529 (1932).
138. A. Budó, Zeeman Verh. (1935), 166.
139. " Zs. f. Phys. **96**, 219 (1935); **98**, 437 (1936).
140. " там же **105**, 73 (1937).
141. " там же **105**, 579 (1937).
142. A. Budó and I. Kovács, там же **109**, 393 (1938); **111**, 633 (1939).
143. H. Bulthuis, Dissertation, Groningen, 1935,
144. " Physica **1**, 873 (1934).
145. H. Bulthuis and D. Coster, Zeeman Verh. (1935), 135.
146. K. Butkow, Zs. f. Phys. **58**, 232 (1929).
147. G. Büttenbender and G. Herzberg, Ann. d. Phys. **21**, 577 (1935).
148. W. Burmeister, Ber. deutsch. phys. Ges. **15**, 595 (1913).
- 148a. J. Cabannes and J. Dufay, C. R. Paris **203**, 903 (1936).
- 148b. J. Cabannes, J. Dufay and J. Gauditz, Nature **142**, 718, 755 (1938).
149. Y. Cambresier and L. Rosenfeld, Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **93**, 710 (1933).
150. T. Carroll, Phys. Rev. **52**, 822 (1937).
151. H. Casimir, Physica **1**, 1073 (1934).
152. C. N. Challacombe and G. M. Almy, Phys. Rev. **51**, 63, 930 (1937).
153. S. Chapman, Phil. Mag. **23**, 657 (1937).
154. W. H. J. Childs and R. Mecke, Zs. f. Phys. **68**, 344 (1931).
155. A. Christy, Phys. Rev. **33**, 701 (1929).
156. A. Christy and S. Bloomenthal, там же **35**, 46 (1930).
157. C. H. D. Clark, там же **47**, 238 (1935).

158. A. P. Cleaves and C. W. Edwards, там же **48**, 850 (1935).
159. K. Clusius and E. Bartholomé, Zs. Elektrochem. **40**, 524 (1934).
160. E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
161. " там же **41**, 759 (1932).
162. A. S. Coolidge, H. M. James, and R. D. Present, Journ. Chem. Phys. **4**, 193 (1936).
- 162a. A. S. Coolidge, H. M. James and E. L. Vernon, Phys. Rev. **54**, 726 (1938).
163. H. Cordes and H. Sponer, Zs. f. Phys. **79**, 170 (1932).
164. S. D. Cornell, Phys. Rev. **54**, 341 (1938).
165. D. Coster and F. Brons, Physica **1**, 155 (1934).
166. " там же **1**, 634 (1934).
167. D. Coster, F. Brons and A. van der Ziel, Zs. f. Phys. **84**, 304 (1933).
168. D. Coster and H. H. Brons, там же **70**, 492 (1931).
169. " там же **73**, 747 (1932).
- 169a. C. A. Coulson and W. E. Duncanson, Proc. Roy. Soc. London **165**, 90 (1938).
170. N. H. Coy and H. Sponer, Phys. Rev. **53**, 495 (1938).
171. F. H. Crawford, Rev. Mod. Phys. **6**, 90 (1934).
172. F. H. Crawford and T. Jorgensen, Phys. Rev. **47**, 358 (1935).
173. " там же **47**, 932 (1935); **49**, 745 (1936).
174. F. H. Crawford and W. A. Shurcliff, там же **45**, 860 (1934).
175. J. Curry and G. Herzberg, Ann. d. Phys. **19**, 800 (1934).
176. J. Curry, L. Herzberg and G. Herzberg, Zs. f. Phys. **86**, 348 (1933).
177. W. E. Curtis and J. Patkowski, Phil. Trans. Roy. Soc. London **232**, 395 (1934).
178. M. Czerny, Zs. f. Phys. **34**, 227 (1925).
179. O. Darbyshire, Proc. Roy. Soc. London **159**, 93 (1937).
180. G. Déjardin, Rev. Mod. Phys. **8**, 1 (1936).
181. D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London **115**, 483 (1927).
182. H. Deslandres, C. R. **103**, 375 (1886).
183. G. H. Dieke, Phys. Rev. **38**, 646 (1931).
184. " там же **47**, 661 (1935).
185. " там же **57**, 870 (1935).
186. G. H. Dieke and H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 670 (1927).
187. G. H. Dieke and R. W. Blue, Phys. Rev. **45**, 395 (1934).
188. G. H. Dieke and M. N. Lewis, там же **52**, 100 (1937).
189. G. H. Dieke and W. Lochte-Holtgreven, Zs. f. Phys. **62**, 767 (1930).
190. G. H. Dieke and J. W. Mauchley, Phys. Rev. **43**, 12 (1933).
191. O. S. Duffendack, R. W. Revans and A. S. Roy, там же **45**, 807 (1934).
192. M. Duffieux and L. Grillet, C. R. **202**, 937 (1936).
193. J. Dumond and V. Bollmann, Phys. Rev. **51**, 400 (1937).
194. J. L. Dunham, там же **41**, 721 (1932).
- 194a. " там же **34**, 438 (1929).
195. Th. Dunham, Publ. Astron. Soc. Pac. **45**, 42 (1933).
196. F. G. Dymond, Zs. f. Phys. **34**, 553 (1925).
197. L. T. Earls, Phys. Rev. **48**, 423 (1935).
198. H. Ekstein and M. Magat, C. R. **199**, 264 (1934).
199. A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London **123**, 629 (1929).
200. " там же **127**, 638 (1930).
- 200a. " там же **169**, 469 (1939).
201. A. Elliott and W. H. B. Cameron, там же **164**, 531 (1938).
202. J. W. Ellis and H. O. Kneser, Zs. f. Phys. **86**, 583 (1933).
203. " Publ. Astron. Soc. Pac. **46**, 106 (1934).
204. V. M. Ellsworth and J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 79 (1927).
205. W. Elsasser, Zs. f. Phys. **81**, 332 (1933).
206. A. Eucken and K. Hiller, Zs. f. phys. Chem. **B4**, 142 (1929).
207. A. Eucken and O. Mücke, там же **B 18**, 167 (1932).
208. R. S. Estey, Phys. Rev. **35**, 309 (1930).
209. H. Eyring and M. Polanyi, Zs. f. phys. Chem. **B11**, 97 (1930).
210. E. H. Eyster, Phys. Rev. **51**, 1078 (1937).
211. A. and L. Farkas and P. Harteck, Proc. Roy. Soc. London **144**, 481 (1934).
212. L. Farkas, Zs. f. Phys. **70**, 733 (1931).
213. L. Farkas, Von den Kohlen- und Mineralölen, Band. IV (1931), 35.
214. L. Farkas, Erg. d. exakt. Naturwiss. **12**, 163 (1933).
215. L. Farkas and S. Levy, Zs. f. Phys. **84**, 195 (1933).
216. W. F. C. Ferguson, Phys. Rev. **31**, 969 (1928).
217. " там же **32**, 607 (1928).
218. W. Finkelburg, Phys. Zs. **31**, 1 (1930); **34**, 529 (1933).
219. " Zs. f. Phys. **90**, 1 (1934).
220. " там же **97**, 699 (1935).
221. " Acta Phys. Pol. **5**, 1 (1936).

222. W. Finkelburg Zs. f. Phys. **99**, 798 (1936).
223. W. Finkelburg and O. T. Hahn, Phys. Zs. **39**, 98 (1938).
224. P. J. Flory, Journ. Chem. Phys. **4**, 23 (1936).
225. P. J. Flory and H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 2641 (1935).
226. A. Fowler and C. J. Bakker, Proc. Roy. Soc. London **136**, 28 (1932).
227. J. G. Fox and G. Herzberg, Phys. Rev. **52**, 638 (1937).
228. H. H. Franck and H. Reichardt, Naturwiss. **24**, 171 (1936).
229. J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1925).
230. J. Franck and H. Kuhn, Naturwiss. **20**, 923 (1932).
231. J. Franck and H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, стр. 241.
232. J. Franck, H. Sponer and E. Teller, Zs. f. phys. Chem. **B18**, 88 (1932).
233. W. R. Fredrickson, Phys. Rev. **34**, 207 (1929).
- 233a. W. R. Fredrickson and M. E. Hogan, там же **46**, 454 (1934).
- 233b. W. R. Fredrickson and W. W. Watson, там же **39**, 753 (1932).
234. A. A. Frost and O. Oldenberg, Journ. Chem. Phys. **4**, 642, 781 (1936).
235. Y. Fujioka and Y. Tanaka, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) **30**, 121 (1936).
236. " там же **32**, 143 (1937).
237. " там же **34**, 713 (1938).
238. Y. Fujioka and T. Wada, там же **27**, 210 (1935).
239. G. W. Funke, Zs. f. Phys. **84**, 610 (1933).
240. " там же **96**, 787 (1935).
- 240a. " Dissertation, Stockholm, 1936.
241. G. W. Funke and B. Grundström, Zs. f. Phys. **100**, 293 (1936).
242. J. W. Gabel and R. V. Zumstein, Phys. Rev. **52**, 726 (1937).
243. H. G. Gale and G. S. Monk, Astrophys. Journ. **69**, 77 (1929).
244. H. Gajewski, Phys. Zs. **33**, 122 (1932).
245. A. G. Gaydon and R. W. B. Pearse, Proc. Soc. London **148**, 312 (1935).
- 245a. " " Nature **140**, 110 (1937).
246. " " Nature **142**, 291 (1938); Rep. Progress in Physics **5**, 252 (1938).
247. J. Genard, C. R. **197**, 1402 (1933).
248. " Physica **1**, 849 (1934).
249. L. Gerö, Zs. f. Phys. **99**, 52 (1936).
250. " там же **100**, 374 (1936).
251. " там же **101**, 311 (1936).
252. L. Gerö, G. Herzberg, and R. Schmid, Phys. Rev. **52**, 467 (1937).
- 252a. W. F. Giaque, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 4808, 4816 (1930).
253. W. F. Giaque and H. L. Johnston, Nature **123**, 318 (1929); Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1436 (1929).
254. W. F. Giaque and H. L. Johnston, Nature **123**, 831 (1929); Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3528 (1929).
255. G. E. Gibson, Zs. f. Phys. **50**, 692 (1928).
256. G. E. Gibson and N. S. Bayliss, Phys. Rev. **44**, 188 (1933).
257. G. E. Gibson and W. Heitler, Zs. f. Phys. **49**, 465 (1928).
258. G. E. Gibson and R. C. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598 (1927).
259. G. E. Gibson, O. K. Rice and N. S. Bayliss, там же **44**, 193 (1933).
260. C. Gilbert, там же **49**, 619 (1936).
261. G. Glockler and D. L. Fuller, Journ. Chem. Phys. **1**, 886 (1933).
262. P. Goldfinger, W. Jeunehomme and B. Rosen, Nature **138**, 205 (1936).
263. C. F. Goodeve and A. W. C. Taylor, Proc. Roy. Soc. London **152**, 221 (1935).
264. " там же **154**, 181 (1936).
- 264a. A. R. Gordon and C. Barnes, Journ. Chem. Phys. **1**, 297 (1933).
265. C. Ghosh, Zs. f. Phys. **78**, 521 (1932).
266. " там же **86**, 241 (1933).
267. P. N. Ghosh and G. N. Ball, там же **71**, 362 (1931).
268. B. Grundström, там же **69**, 235 (1931).
269. " Dissertation, Stockholm, 1936.
270. " Zs. f. Phys. **99**, 595 (1936).
271. " Nature **141**, 555 (1938).
272. B. Grundström and E. Hulthén, там же **125**, 634 (1930).
273. B. Grundström and P. Valberg, Zs. f. Phys. **108**, 326 (1938).
274. A. Guntzsch, Zs. f. Phys. **86**, 262 (1933).
275. " там же **87**, 312, (1934).
276. " там же **93**, 534 (1934).
277. " там же **104**, 584 (1937).
278. M. L. Gurnsey, Phys. Rev. **46**, 114 (1934).
279. O. Hahn, Ber. deutsch. chem. Ges. **71A**, 1 (1938).
- 279a. W. Hanle, Phys. Zs. **38**, 995 (1937).

280. J. D. Hardy, E. F. Barker and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **42**, 279 (1932).
281. A. Harvey, *Proc. Roy. Soc. London* **133**, 336 (1931).
282. A. Harvey and F. A. Jenkins, *Phys. Rev.* **35**, 789 (1930).
283. L. B. Headrick and G. W. Fox, там же **35**, 1033 (1930).
284. M. H. Hebb, там же **49**, 610 (1936).
285. K. Hedfeld, *Zs. f. Phys.* **68**, 610 (1931).
286. A. Heimer, *Naturwiss.* **24**, 491 (1936).
- 286a. " *Zs. f. Phys* **95**, 328 (1935).
287. " там же **103**, 621 (1936).
288. " *Dissertation*, Stockholm, 1937.
289. " *Zs. f. Phys.* **104**, 448 (1937).
290. A. Heimer and T. Heimer, *ibid.* **84**, 222 (1933).
291. T. Heimer, *ibid.* **95**, 321 (1935).
292. " *Dissertation*, Stockholm, 1937.
293. W. Heitler, *Marx's Handb. d. Radiol.* VI, **2**, 485 (1934).
294. W. Heitler and G. Herzberg, *Naturwiss.* **17**, 673 (1929).
295. W. Heitler and F. London, *Zs. f. Phys.* **44**, 455 (1927).
296. E. Hellmig, там же **104**, 694 (1937).
297. K. H. Hellwege, там же **100**, 644 (1936).
298. H. J. Henning, *Ann. d. Phys.* **13**, 599 (1932).
299. V. Henri, *C. R.* **177**, 1037 (1923).
300. " *Leipz. Vortr.* 1931, 131.
301. V. Henri and M. C. Teves, *Nature* **114**, 894 (1924).
302. G. Herzberg, *Ann. d. Phys.* **84**, 565 (1927).
303. " там же **86**, 189 (1928).
304. " *Zs. f. Phys.* **57**, 601 (1929).
305. " *Zs. f. Phys. Chem.* **B4**, 223 (1929).
306. " там же **B9**, 43 (1930).
307. " *Zs. f. Phys.* **61**, 604 (1930).
308. " *Leipz. Vortr.* 1931, 167.
309. " *Erg. d. exakt. Naturwiss.* **10**, 207 (1931).
310. " *Naturwiss.* **20**, 577 (1932).
311. " *Ann. d. Phys.* **15**, 677 (1932).
312. " *Nature* **133**, 759 (1934).
313. " *Journ. Phys. Chem.* **41**, 299 (1937).
314. " *Chem. Rev.* **20**, 145 (1937).
315. " *Astrophys. Journ.* **87**, 428 (1938).
316. " там же **89**, 290 (1939).
317. G. Herzberg and L. Mundie неопубликовано
318. G. Herzberg and J. W. T. Spinks, *Zs. f. Phys.* **89**, 474 (1934).
319. G. Herzberg and H. Sponer, *Zs. f. phys. Chem.* **B26**, 1 (1934).
320. L. Herzberg, *Zs. f. Phys.* **84**, 571 (1933).
- 320a. G. Hettner, там же **89**, 234 (1934).
321. K. Hilferding and W. Steiner, *Zs. f. phys. Chem.* **B30**, 399 (1935).
322. E. L. Hill, *Phys. Rev.* **34**, 1507 (1929).
323. E. L. Hill and J. H. Van Vleck, там же **32**, 250 (1928).
324. T. R. Hogness and J. Franck, *Zs. f. Phys.* **44**, 26 (1927).
325. W. Holst, там же **90**, 728 (1934).
326. " там же **90**, 735 (1934).
327. " там же **93**, 55 (1934).
328. W. Holst and E. Hulthén, там же **90**, 712 (1934).
329. H. Hönig and F. London, там же **33**, 803 (1925).
330. J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **35**, 1130; **36**, 784 (1930).
331. " там же **36**, 789 (1930).
332. J. J. Hopfield and R. T. Birge, там же **29**, 922 (1927).
333. T. Hori, *Zs. f. Phys.* **71**, 478 (1931).
334. " *Mem. Ryojun Coll. Eng.* **6**, 1 (1933).
335. T. Hori and J. Huriuti, *Zs. f. Phys* **101**, 279 (1936).
336. H. G. Howell, *Proc. Roy. Soc. London* **148**, 696 (1935).
337. " там же **153**, 683 (1936).
338. " там же **155**, 141 (1936).
339. " там же **160**, 242 (1937).
340. H. G. Howell and N. Coulsan, *ibid.* **166**, 925 (1938).
- 340a. H. G. Howell and G. D. Rochester, *Proc. Phys. Soc. London* **51**, 329 (1939).
341. I. Hudes, *Phys. Rev.* **52**, 1256 (1937).
- 341a. D. S. Hughes and P. E. Lloyd, там же **52**, 1215 (1937).
342. E. Hulthén, *Zs. f. Phys.* **32**, 32 (1925).
- 342a. " *Phys. Rev.* **29**, 97 (1927).

343. E. Hulthén, *Nature* **126**, 56 (1930).
- 343a. E. Hulthén and A. Heimer, *Nature* **129**, 399 (1932).
344. E. Hulthén and G. Johansson, *Zs. f. Phys.* **26**, 308 (1924).
345. E. Hulthén and R. Rydberg, *Nature* **131**, 470 (1933).
- 345a. R. F. Humphreys and W. R. Fredrickson, *Phys. Rev.* **50**, 542 (1936).
346. F. Hund, *Zs. f. Phys.* **42**, 93 (1927).
347. " там же **63**, 719 (1930).
348. " *Handb. d. Phys.* **24**, 1, 561 (1933).
349. R. F. Hunter and R. Samuel, *Nature* **138**, 411 (1936).
- 349a. E. Hutchisson, *Phys. Rev.* **37**, 45 (1931).
350. E. A. Hylleraas, *Zs. f. Phys.* **71**, 739 (1931).
351. " *Zs. f. Phys.* **96**, 643 (1935); *Phys. Zs.* **36**, 599 (1936).
352. H. H. van Iddekinge, *Nature* **125**, 858 (1930).
353. S. Imanishi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **31**, 247 (1937).
- 353a. " *Nature* **143**, 165 (1939).
354. E. S. Imes, *Astrophys. Journ.* **50**, 251 (1919).
355. M. Ishaq, *Proc. Roy. Soc. London* **159**, 110 (1937).
356. M. Ishaq and R. W. B. Pearse, *Proc. Roy. Soc. London* **156**, 221 (1936).
357. G. P. Ittmann, *Zs. f. Phys.* **61**, 616 (1931).
358. " *Naturwiss.* **22**, 118 (1934).
359. A. Jablonski, *Zs. f. Phys.* **70**, 723 (1931).
360. G. Jaffé, там же **87**, 535 (1934).
361. H. M. James and A. S. Coolidge, *Journ. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933); **3**, 129 (1935).
362. " *Astrophys. Journ.* **87**, 438 (1938).
363. H. M. James and A. S. Coolidge, *Phys. Rev.* **55**, 184 (1939).
364. H. M. James, A. S. Coolidge and R. D. Present, *Journ. Chem. Phys.* **4**, 187 (1936).
365. C. Jausseran, L. Grillet and M. Duffieux, *C. R.* **205**, 39 (1937).
366. F. A. Jenkins, *Phys. Rev.* **31**, 539 (1928).
367. " там же **35**, 315 (1930).
368. " там же **47**, 783 (1935).
369. F. A. Jenkins, H. A. Barton and R. S. Mulliken, там же **30**, 150 (1927).
370. F. A. Jenkins and R. Grinfeld, там же **45**, 229 (1934).
371. F. A. Jenkins and A. Harvey, там же **39**, 922 (1932).
372. F. A. Jenkins and H. de Laszlo, *Proc. Roy. Soc. London* **122**, 103 (1929).
373. F. A. Jenkins and A. McKellar, *Phys. Rev.* **42**, 464 (1932).
374. F. A. Jenkins and L. S. Ornstein, *Proc. Amst.* **35**, 1212 (1932).
375. F. A. Jenkins and G. D. Rochester, *Phys. Rev.* **52**, 1135 (1937).
376. " там же **52**, 1141 (1937).
377. F. A. Jenkins, Y. K. Roots and R. S. Mulliken, там же **39**, 16 (1932).
378. F. A. Jenkins and L. A. Strait, там же **47**, 136 (1935).
379. F. A. Jenkins and D. E. Wooldridge, там же **53**, 137 (1938).
380. C. R. Jeppesen, там же **44**, 165 (1933).
381. " там же **49**, 797 (1936).
382. M. A. Jeppesen, там же **50**, 445 (1936).
- 382a. W. Jeunehomme, *Actualités scientifiques et industrielles* No. 569 (1937).
383. W. Jevons, *Proc. Roy. Soc. London* **110**, 365 (1926).
384. " *Proc. Phys. Soc. London* **48**, 563 (1936).
- 384a. " там же **50**, 910 (1938).
385. W. Jevons and L. A. Bashford, там же **49**, 554 (1937).
386. W. Jevons, L. A. Bashford and H. V. A. Briscoe, там же **49**, 532 (1937).
387. " там же **49**, 543 (1937).
388. J. Joffe and H. C. Urey, *Phys. Rev.* **43**, 761 (1933).
389. L. W. Johnson and R. C. Johnson, *Proc. Roy. Soc. London* **133**, 207 (1931).
390. R. C. Johnson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **226**, 157 (1927).
391. " *Proc. Roy. Soc. London* **122**, 161 (1929).
392. " там же **122**, 189 (1929).
- 392a. H. L. Johnston and C. O. Davis, *Journ. Chem. Soc.* **56**, 271 (1934).
393. G. Joos and W. Finkelburg, *Die Physik* **4**, 35 (1936).
394. H. Juraszyska and M. Szulc, *Acta Phys. Pol.* **7**, 49 (1938).
395. J. Kaplan, *Phys. Rev.* **38**, 373, 1079 (1931).
396. " там же **44**, 947 (1933); **45**, 675 (1934).
397. W. Kapuszinski and J. G. Eymers, *Proc. Roy. Soc. London* **122**, 58 (1929).
398. L. S. Kassel, *Chem. Rev.* **18**, 277 (1936).
399. " там же **21**, 331 (1937).
400. A. S. King and R. T. Birge, *Astrophys. Journ.* **72**, 251 (1930).
- 400a. G. W. King, *Journ. Chem. Phys.* **6**, 378 (1938).
401. G. D. Kinzer and G. M. Almy, *Phys. Rev.* **52**, 814 (1937).

402. M. Kiuti, Jap. Journ. Phys. **1**, 29 (1922); **4**, 13 (1925).
- 402a. M. Kiuti and H. Hasunuma, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **19**, 821 (1937).
403. D. E. Kirkpatrick and E. O. Salant, Phys. Rev. **48**, 945 (1935).
404. O. Klein, Zs. f. Phys. **76**, 226 (1932).
405. A. Klemenс, R. Wechsberg and G. Wagner, Zs. Elektrochem. **40**, 488 (1934).
406. H. P. Knauss and H. S. Ballard, Phys. Rev. **48**, 796 (1935).
407. H. P. Knauss and M. S. McCay, там же **52**, 1143 (1937).
408. C. C. Ko, Journ. Frankl. Inst. **217**, 173 (1934).
409. B. Кондратьев и А. Лаурис, Zs. f. Phys. **92**, 741 (1934).
410. B. Кондратьев и А. Лейпунский, Trans. Faraday Soc. **25**, 736 (1929).
411. B. Кондратьев и E. Olsson, Zs. f. Phys. **99**, 671 (1936).
412. B. Кондратьев и Л. Полак, там же **76**, 386 (1932).
413. Phys. Zs. d. Sowjetunion **4**, 764 (1933).
414. E. Кондратьева и B. Кондратьев, ЖЭТФ **5**, 797 (1935).
415. P. G. Koontz, Phys. Rev. **48**, 138 (1935).
416. там же **48**, 707 (1935).
417. P. G. Koontz and W. W. Watson, там же **48**, 937 (1935).
418. H. Kopfermann and H. Schweitzer, Zs. f. Phys. **61**, 87 (1930).
419. I. Kovács, там же **106**, 431 (1937).
420. там же **109**, 387 (1938); **111**, 640 (1939).
- 420a. H. A. Kramers, там же **53**, 422 (1929).
- 420b. A. Kratzer, там же **3**, 460 (1920); **4**, 476 (1921).
421. R. de L. Kronig, там же **50**, 347 (1928).
422. там же **62**, 300 (1930).
423. Physica **1**, 617 (1934).
424. H. Krüger, Naturwiss. **26**, 445 (1938); Zs. f. Phys. **111**, 467 (1939).
425. H. Kühn, VDI—Forschungsheft 1935, 373.
426. H. Kuhn, Zs. f. Phys. **39**, 77 (1926).
427. Naturwiss. **16**, 552 (1928).
428. Zs. f. Phys. **63**, 458 (1930).
429. там же **76**, 782 (1932).
430. Phil. Mag. **18**, 987 (1934).
431. Proc. Roy. Soc. London **158**, 212, 230 (1937).
432. Phys. Rev. **52**, 133 (1937).
433. H. Kuhn and S. Arrhenius, Zs. f. Phys. **82**, 716 (1933).
434. H. Kuhn and K. Freudenberg, там же **76**, 38 (1932).
435. H. Kuhn and F. London, Phil. Mag. **18**, 983 (1934).
436. H. Kuhn and O. Oldenberg, Phys. Rev. **41**, 72 (1932).
437. W. Kuhn and H. Martin, Zs. f. Phys. **81**, 482 (1933).
438. P. Kusch, Phys. Rev. **49**, 218 (1936).
439. R. W. Ladenburg, Journ. Opt. Soc. **25**, 259 (1935).
- 439a. G. O. Langstroth, Proc. Roy. Soc. London **146**, 166 (1934); **150**, 371 (1935).
- 439b. C. E. Leberknight and J. A. Ord, Phys. Rev. **51**, 430 (1937).
440. S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73 (1926).
441. J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668 (1929).
442. H. Lessheim and R. Samuel, Proc. Ind. Acad. **1**, 623 (1935).
443. H. Levi, Dissertation, Berlin, 1934.
444. B. Lewis and G. v. Elbe, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 511 (1933); **57**, 1399 (1935).
445. там же **57**, 612 (1935).
- 445a. M. N. Lewis and J. V. White, Phys. Rev. **55**, 894 (1939).
446. P. Lindau, Zs. f. Phys. **25**, 247; **26**, 343; **30**, 187 (1924).
447. W. Lochte-Holtgreven, там же **67**, 590 (1931).
448. там же **103**, 395 (1936).
449. W. Lochte-Holtgreven and G. H. Dieke, Ann. d. Phys. **3**, 937 (1929).
450. W. Lochte-Holtgreven and H. Maecker, Zs. f. Phys. **105**, 1 (1937).
451. W. Lochte-Holtgreven and E. S. van der Vleugel, там же **70**, 188 (1931).
452. F. London, там же **46**, 455 (1928).
453. F. London, Sommerfeld-Festschrift, стр. 104 (Leipzig, 1928); Zs. Elektrochem. **35**, 552 (1929).
454. F. London, Zs. f. Phys. **63**, 245 (1930).
455. F. London, Zs. f. phys. Chem. **B11**, 222 (1930).
456. F. London, Zs. f. Phys. **74**, 143 (1932).
- 456a. F. W. Loomis, Astrophys. Journ. **52**, 248 (1920).
457. Phys. Rev. **29**, 112 (1927).
458. там же **38**, 2153 (1931).
459. F. W. Loomis and M. J. Arvin, там же **46**, 286 (1934).
460. F. W. Loomis and W. H. Brandt, там же **49**, 55 (1936).
461. F. W. Loomis and H. Q. Fuller, там же **39**, 180 (1932).

462. F. W. Loomis and P. Kusch, там же **46**, 292 (1934).
463. F. W. Loomis and R. E. Nussbaum, там же **38**, 1447 (1931).
464. " " там же **39**, 89 (1932).
465. " " там же **40**, 380 (1932).
466. F. W. Loomis and T. F. Watson, там же **48**, 280 (1935).
467. F. W. Loomis and R. W. Wood, там же **32**, 223 (1928).
468. " " там же **38**, 854 (1931).
469. W. Lotmar, Zs. f. Phys. **93**, 528 (1935).
470. F. Lowater, Proc. Phys. Soc. London **44**, 51 (1932).
471. Phil. Trans. Roy. Soc. London **A234**, 355 (1935).
- 471a. R. W. Lunt, R. W. B. Pearse and E. C. W. Smith, Proc. Roy. Soc. London **155**, 173 (1936).
- 471b. E. R. Lyman, Phys. Rev. **53**, 379 (1938).
472. J. K. L. MacDonald, Proc. Roy. Soc. London **123**, 103 (1929); **131**, 146 (1931).
473. " " там же **138**, 183 (1932).
474. P. C. Mahanti, Nature **125**, 819 (1930).
475. " " Phys. Rev. **42**, 609 (1932).
476. " " Proc. Phys. Soc. London **46**, 51 (1934).
477. " " там же **47**, 433 (1935).
478. P. C. Mahanti and A. K. Sen Gupta, Zs. f. Phys. **109**, 39 (1938).
479. K. Mahla, там же **81**, 625 (1933).
480. H. Margenau, Phys. Rev. **48**, 755 (1935).
481. H. Margenau and W. W. Watson, Rev. Mod. Phys. **8**, 22 (1936).
482. E. V. Martin, Phys. Rev. **41**, 167 (1932).
- 482a. L. D. Matheson, ibid. **40**, 813 (1932).
483. L. R. Maxwell, S. B. Hendricks and V. M. Mosley, там же **52**, 968 (1937).
484. L. R. Maxwell and V. M. Mosley, там же **51**, 684 (1937).
- 484a. L. R. Maxwell, V. M. Mosley and S. B. Hendricks, там же **50**, 41 (1936).
485. J. C. McLennan and J. H. McLeod, Nature **123**, 160 (1929); Trans. Roy. Soc. Can. III, **22**, 413 (1928); **23**, 19 (1929).
486. R. Mecke, Zs. f. Phys. **31**, 709 (1925).
487. " " там же **32**, 823 (1925).
488. " " там же **42**, 390 (1927).
489. " " Trans. Faraday Soc. **30**, 200 (1934).
490. P. Mesnage, C. R. Paris **204**, 1929 (1937).
- 490a. " " там же **206**, 1634 (1938).
491. C. F. Meyer and A. A. Levin, Phys. Rev. **34**, 44 (1929).
492. E. Miescher, Helv. Phys. Acta **8**, 279 (1935).
493. " " там же **8**, 486 (1935).
494. " " там же **11**, 463 (1938).
495. E. Miescher and M. Wehrli, там же **7**, 331 (1934).
496. R. A. Millikan, Ann. d. Phys. **32**, 34 (1938).
497. R. Minkowski, Zs. f. Phys. **93**, 731 (1935).
498. K. R. More, Phys. Rev. **54**, 122 (1938).
499. K. R. More and S. D. Cornell, там же **53**, 806 (1938).
500. K. R. More and A. H. Parker, там же **52**, 1150 (1937).
501. F. Morgan, там же **49**, 41 (1936).
502. " " там же **49**, 47 (1936).
503. " " там же **50**, 603 (1936).
- 503a. W. Mörkofer, Dissertation, Basle, 1925.
504. P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
505. P. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, там же **33**, 932 (1929).
- 505a. S. Mrozowski, Nature **129**, 399 (1932).
506. S. Mrozowski and M. Szulc, Acta Phys. Pol. **6**, 44 (1937).
507. B. C. Mukherji, Zs. f. Phys. **70**, 552 (1931).
508. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259 (1925).
509. " " там же **25**, 509 (1925).
- 509a. " " там же **32**, 186 (1928).
510. " " там же **32**, 880 (1928).
511. " " Trans. Faraday Soc. **25**, 634 (1929).
512. " " Rev. Mod. Phys. **2**, 60 (1930).
513. " " там же **3**, 89 (1931).
514. " " там же **4**, 1 (1932).
515. " " Phys. Rev. **36**, 611 (1930).
516. " " там же **36**, 699 (1930).
517. " " там же **41**, 49 (1932).
518. " " там же **46**, 144 (1934).
519. " " **46**, 549 (1934).

- 519a. R. S. Mulliken, Journ. Chem. Phys. **2**, 400, 712 (1934).
- 519b. " там же **4**, 620 (1936).
520. " Phys. Rev. **50**, 1017, 1028 (1936).
521. " там же **51**, 310 (1937).
522. " Journ. Phys. Chem. **41**, 5 (1937).
523. R. S. Mulliken and A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87 (1931).
524. R. S. Mulliken and D. S. Stevens, там же **44**, 720 (1933).
525. G. M. Murphy and H. L. Johnston, там же **46**, 95 (1934).
526. G. Nakamura and T. Shidei, Jap. Journ. Phys. **10**, 11 (1935).
527. S. M. Naudé, Phys. Rev. **36**, 333 (1930).
528. " Proc. Roy. Soc. London **136**, 114 (1932).
- 528a. " South African Journ. Sci. **32**, 103 (1935).
529. J. v. Neumann and E. Wigner, Phys. Zs. **30**, 467 (1929).
530. T. E. Nevin, Nature **140**, 1101 (1937); Phil. Trans. Roy. Soc. London **237**, 471 (1938).
531. A. H. Nielsen and H. H. Nielsen, Phys. Rev. **47**, 585 (1935).
532. L. Nordheim, Müller—Pouillet's Lehrb. d. Phys. IV, **4**, 798. (1934).
533. G. Nordheim-Pöschl, Ann. d. Phys. **26**, 258 (1936).
534. F. Norling, Zs. f. Phys. **95**, 179 (1935).
535. " там же **104**, 638 (1935).
536. " там же **106**, 177 (1937).
537. O. Oldenberg, там же **47**, 184 (1928); **55**, 1 (1929).
538. " там же **56**, 563 (1929).
539. " Phys. Rev. **46**, 210 (1934).
540. " Journ. Phys. Chem. **41**, 293 (1937).
- 540a. O. Oldenberg and F. F. Rieke, Journ. Chem. Phys. **6**, 439, 779 (1938).
541. E. Olsson, Zs. f. Phys. **73**, 732 (1932).
542. " там же **90**, 138 (1934).
543. " там же **93**, 206 (1935).
544. " там же **95**, 215 (1935).
545. " там же **100**, 656 (1936).
546. " там же **104**, 402 (1937).
547. " там же **108**, 40 (1937).
548. " Dissertation, Stockholm, 1938.
549. L. S. Ornstein and W. R. van Wijk, Zs. . Phys. **49**, 315 (1928).
- 549a. C. H. Page, Phys. Rev. **53**, 426 (1938).
550. A. E. Parker, там же **46**, 301 (1934).
551. " там же **47**, 349 (1935).
552. J. Patkowski and W. E. Curtis, Trans. Faraday Soc. **25**, 725 (1929).
- 552a. F. W. Paul and H. P. Knauss, Phys. Rev. **54**, 1072 (1938).
553. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 3225 (1931).
554. " там же **54**, 988 (1932).
555. L. Pauling and L. O. Brockway, Journ. Chem. Phys. **2**, 867 (1934).
556. R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London **122**, 442 (1929).
557. " там же **129**, 328 (1930).
558. " там же **143**, 112 (1934).
559. R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, Proc. Phys. Soc. London **50**, 201 (1938).
560. W. G. Penney, Phil. Mag. **11**, 602 (1931).
561. A. Petrowa, Acta phys.—chim. **4**, 559 (1936).
562. E. Placzek, Marx's Handb. d. Radiol. VI, **2**, 205 (1934).
563. E. K. Plyler and E. F. Barker, Phys. Rev. **44**, 984 (1933).
- 563a. E. K. Plyler and D. Williams, там же **49**, 215 (1936).
564. G. Piccardi, Gazz. chim. Ital. **63**, 887 (1933).
565. " Atti Acad. Lincei **21**, 589 (1935).
566. M. Polanyi and E. Wigner, Zs. f. Phys. **33**, 429 (1925).
567. W. C. Pomeroy, Phys. Rev. **29**, 59 (1927).
568. G. Pöschl and F. Teller, Zs. f. Phys. **83**, 143 (1933).
569. R. D. Present, Phys. Rev. **48**, 140 (1935).
- 569a. W. M. Preston, там же **51**, 298 (1937).
570. W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London **167**, 216 (1938).
571. W. C. Price and G. Collins, Phys. Rev. **48**, 714 (1935).
572. A. Prikshtok, Phys. Zs. d. Sowjetunion **11**, 465 (1937).
573. P. Ringsheim, Handb. d. Phys. **23**, 1, 185 (1933).
574. E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc. **33**, 283 (1937).
575. E. Rabinowitch and W. C. Wood, Journ. Chem. Phys. **4**, 358 (1936).
576. " там же **4**, 497 (1936).
577. H. M. Randall, Rev. Mod. Phys. **10**, 72 (1938).
578. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367 (1929).
579. " Zs. f. Phys. **61**, 598 (1930).

580. W. Rave, там же **94**, 72 (1935).
581. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **116**, 702 (1927).
582. D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571 (1934).
583. O. Reinkober, Hand-u. Jahrb. d. chem. Phys. **9**, II, 1.
584. O. K. Rice, Phys. Rev. **37**, 1187, 1551 (1930).
585. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London **152**, 503 (1935).
586. " там же **160**, 487 (1937); **164**, 316 (1938).
587. O. W. Richardson and T. B. Rymer, там же **147**, 24, 251, 272 (1934).
588. R. S. Richardson, Publ. Astron. Soc. Pac. **44**, 250 (1932).
589. H. Richter, Phys. Zs. **33**, 587 (1932); **36**, 85 (1935).
590. O. Riechemeier, H. Senftleben and H. Pastorff, Ann. d. Phys. **19**, 202 (1934).
591. R. Ritschl, Zs. f. Phys. **42**, 172 (1927).
592. G. D. Rochester, Proc. Roy. Soc. London **153**, 407 (1936); **167**, 567 (1938).
593. " Zs. f. Phys. **101**, 769 (1936).
594. " Phys. Rev. **51**, 486 (1937).
595. G. D. Rochester and H. G. Howell, Proc. Roy. Soc. London **148**, 157 (1935).
596. R. Rompe, Zs. f. Phys. **101**, 214 (1936); Phys. Zs. **37**, 807 (1936).
597. B. Rosen, Acta Phys. Pol. **5**, 193 (1936).
598. " Physica **6**, 205 (1939).
599. B. Rosen and M. Désirant, C. R. **200**, 1659 (1935).
600. L. Rosenfeld, Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **93**, 724 (1933).
601. J. E. Rosenthal, Proc. Nat. Acad. Amer. **21**, 281 (1935).
602. J. E. Rosenthal and F. A. Jenkins, Phys. Rev. **33**, 163 (1929).
603. " Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 381 (1929).
604. F. D. Rossini, Bur. Stand. Journ. Res. **6**, 1 (1931).
- 604a. S. Rouppert, Acta Phys. Pol. **6**, 228 (1937).
- 604b. H. A. Rühmkorf, Ann. d. Phys. **33**, 21 (1938).
605. K. Rumpf, Zs. f. phys. Chem. **B38** 469 (1938).
606. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **79**, 317 (1934).
607. " Nature **135**, 219 (1935).
608. R. Rydberg, Zs. f. Phys. **73**, 376 (1932).
609. " там же **80**, 514 (1933).
610. " Dissertation, Stockholm, 1934.
611. E. O. Salant and A. Sandow, Phys. Rev. **37**, 373 (1931).
612. H. Salow and A. Steiner, Zs. f. Phys. **99**, 137 (1936).
613. R. Samuel, Current Science **4**, 762 (1936).
614. I. Sandemann, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72 (1935).
615. P. G. Saper, Phys. Rev. **42**, 498 (1932).
616. P. Scherrer and R. Stössel, Helv. Phys. Acta **3**, 435 (1931).
617. R. Schlapp, Phys. Rev. **51**, 342 (1937).
618. R. Schmid, Zs. f. Phys. **49**, 428 (1928); **64**, 84 (1930).
619. R. Schmid and L. Gerö, там же **93**, 656 (1935).
620. " там же **94**, 386 (1935).
621. " там же **101**, 343 (1936).
622. " там же **104**, 724 (1937).
623. " там же **105**, 36 (1937).
624. " Zs. f. phys. Chem. **B36**, 105 (1937).
- 624a. R. Schmid, L. Gerö, and J. Zemplén, Proc. Phys. Soc. London **50**, 283 (1938).
625. E. Scholz, Zs. f. Phys. **106**, 230 (1937).
- 625a. K. Scholz, там же **78**, 751 (1932).
626. H. Schüller and H. Gollnow, там же **108**, 714; **109**, 432 (1938).
- 626a. H. Schüller, H. Gollnow and H. Haber, там же **111**, 508 (1939).
627. Я. Седов и А. Филиппов, ДАН СССР **4**, 376 (1934).
628. H. Senftleben and E. Germer, Ann. d. Phys. **2**, 847 (1929).
629. A. K. Sen Gupta, Bull. Acad. Alahabad **2**, 245 (1933).
630. " Zs. f. Phys. **91**, 471 (1934).
631. " Proc. Phys. Soc. London **47**, 247 (1935).
- 631a. " там же **51**, 62 (1939).
632. C. V. Shapiro, R. C. Gibbs and A. W. Laubengayer, Phys. Rev. **40**, 354 (1932).
633. E. N. Shawhan, там же **48**, 521 (1935); **49**, 810 (1936).
634. " там же **48**, 343 (1935).
635. J. D. Shea, там же **30**, 825 (1927).
- 635a. P. E. Shearin, там же **48**, 299 (1935).
636. T. Shidei, Jap. Journ. Phys. **11**, 23 (1936).
637. C. Shin-Piaw, C. R. **201**, 1181 (1935).
638. J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 481; **38**, 1109 (1931).
639. R. Smoluchowski, Zs. f. Phys. **85**, 191 (1933).

640. W. R. Smythe, *Phys. Rev.* **45**, 299 (1934).
641. H. Snell, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A234**, 115 (1934).
642. C. P. Snow, J. F. G. Rawlins and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. London* **124**, 453 (1929).
643. C. P. Snow and E. K. Rideal, там же **125**, 462 (1929).
644. K. Sommermeyer, *Zs. f. Phys.* **56**, 548 (1929).
645. J. W. T. Spinks, там же **88**, 511 (1934).
646. H. Sponer, там же **34**, 622 (1925).
647. " *Erg. exakt. Naturwiss.* **6**, 75 (1927).
648. " *Zs. f. Phys.* **41**, 611 (1927).
649. " *Leipz. Vortr.* **1931**, 107.
650. J. R. Stehn, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 186 (1937).
651. W. Steiner, *Zs. f. phys. Chem.* **B15**, 249 (1932).
652. G. Stenvinkel, *Dissertation*, Stockholm, 1936.
653. D. S. Stevens, *Phys. Rev.* **38**, 1292 (1931).
654. R. Stössel, *Ann. d. Phys.* **10**, 393 (1931).
655. L. A. Strait and F. A. Jenkins, *Phys. Rev.* **49**, 635 (1936).
656. H. M. Strong and H. P. Knauss, там же **49**, 740 (1936).
657. E. C. G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1933).
658. E. Svensson, *Dissertation*, Stockholm, 1935.
659. E. Svensson and F. Tyrén, *Zs. f. Phys.* **85**, 257 (1933).
660. P. Swings, *Actualités scientifiques et industrielles* Nos. 50 et 162 (1932—34).
- 660a. T. Takamine, T. Suga and Y. Tanaka, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **34**, 854 (1938).
661. T. Tanaka and Z. Koana, *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.* **16**, 365 (1934).
662. G. K. Teal and G. E. MacWood, *Journ. Chem. Phys.* **3**, 760 (1935).
663. E. Teller, *Zs. f. Phys.* **61**, 458 (1930).
664. " *Hand-u. Jahrb. d. chem. Phys.* **9**, II, 43 (1934).
665. A. Теренин, *Zs. f. Phys.* **37**, 98 (1926).
666. A. Теренин и Б. Попов, *Zs. f. Phys.* **75**, 338 (1932); *Sov. Phys.* **1**, 307, **2**, 299 (1932.)
667. S. F. Thunberg, *Zs. f. Phys.* **100**, 471 (1936).
668. N. Tsi-Ze and T. San-Tsiang, *Phys. Rev.* **52**, 91 (1937).
669. L. A. Turner, там же **27**, 397 (1926); **31**, 983 (1928); **37**, 1023 (1931).
670. " *Zs. f. Phys.* **65**, 464 (1930).
671. " там же **68**, 178 (1931).
672. " *Phys. Rev.* **38**, 574 (1931).
673. " там же **41**, 627 (1933).
- 673a. L. A. Turner and W. T. Harris, там же **52**, 626 (1937).
674. L. A. Turner and E. W. Samson, там же **37**, 1023 (1931).
675. H. S. Uhler and R. A. Patterson, *Astrophys. Journ.* **42**, 434 (1915).
676. H. C. Urey, F. C. Brickwedde and G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **39**, 164 (1932).
677. H. C. Urey and G. K. Teal, *Rev. Mod. Phys.* **7**, 34 (1935).
678. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).
679. " там же **37**, 733 (1929).
680. " там же **40**, 544 (1932).
681. " *Astrophys. Journ.* **80**, 161 (1934).
682. " *Journ. Chem. Phys.* **4**, 327 (1936).
683. J. H. Van Vleck and A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.* **7**, 167 (1935). (Есть русский перевод в книге Пенни, Ван Флек и Шерман, Квантовая теория валентности, Москва, 1938).
684. L. Vegard, *Zs. f. Phys.* **75**, 30 (1932).
685. L. Vegard and E. Tonsberg, *Geophys. Publ.* **11**, No. 2 (1935).
686. D. S. Villars and E. U. Condon, *Phys. Rev.* **35**, 1028 (1930).
687. B. Vonnegut and B. E. Warren, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2459 (1936).
688. J. W. Walker, J. W. Straley and A. W. Smith, *Phys. Rev.* **53**, 140 (1938).
689. H. V. Wartenberg, G. Sprenger and J. Taylor, *Zs. f. phys. Chem. Bodenstein-Festb.* **1931**, 61. W. W. Watson, *Phys. Rev.* **32**, 600 (1928).
690. " там же **47**, 27 (1935).
691. " там же **49**, 70 (1936).
692. " там же **53**, 639 (1938).
693. " там же **54**, 1068 (1938).
- 694a. W. W. Watson and W. R. Fredrickson, там же **39**, 765 (1932).
695. W. W. Watson, W. R. Fredrickson and M. E. Hogan, там же **49**, 150 (1936).
696. W. W. Watson and R. F. Humphreys, там же **52**, 318 (1937).
697. W. W. Watson and P. G. Koontz, там же **46**, 32 (1934).
698. W. W. Watson and W. F. Meggers, *Bur. Stand. Journ. Res.* **20**, 125 (1938).
699. W. W. Watson and A. Shambon, *Phys. Rev.* **50**, 607 (1936).
- 699a. W. W. Watson and R. Simon, там же **55**, 358 (1939).

700. M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta* **7**, 617, 673 (1934); **9**, 587 (1936).
701. M. Wehrli and E. Miescher, там же **7**, 298 (1934).
702. V. Weisskopf, *Phys. Zs.* **34**, 1 (1933).
703. W. Weizel, *Zs. f. Phys.* **54**, 321 (1929).
704. " там же **59**, 320 (1930).
705. W. Weizel and O. Beeck, там же **76**, 250 (1932).
706. W. Weizel and M. Kulp, *Ann. d. Phys.* **4**, 971 (1930).
707. W. Weizel and E. Pestel, *Zs. f. Phys.* **56**, 197 (1929).
- 707a. W. West, P. Arthur and R. T. Edwards, *Journ. Chem. Phys.* **5**, 10, 14 (1937).
- 707b. J. W. White, *Journ. Chem. Phys.* **6**, 294 (1938).
708. K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* **2**, 46 (1929).
709. " *Zs. f. Phys.* **76**, 801 (1932).
710. " *Zs. f. phys. Chem.* **B42**, 422 (1939).
711. R. Wierl, *Ann. d. Phys* **8**, 521 (1931).
712. E. Wigner and E. E. Witmer, *Zs. f. Phys.* **51**, 859 (1928).
713. R. Wildt, там же **54**, 856 (1929).
- 713a. " *Gött. Nachr.* **1932**, 87; *Naturwiss.* **20**, 851 (1932).
714. " *Veröff. Univ. Sternw. Gött.* **1932**, No. 22.
715. " *Astrophys. Journ.* **86**, 321 (1937).
716. J. G. Winans, *Phil. Mag.* **7**, 555 (1929).
717. J. G. Winans and E. C. G. Stueckelberg, *Proc. Nat. Acad. Amer.* **14**, 867 (1928).
718. E. E. Witmer, *Phys. Rev.* **28**, 1223 (1926).
719. R. W. Wood, *Phil. Mag.* **12**, 329, 499 (1906).
720. R. W. Wood and G. H. Dieke, *Phys. Rev.* **35**, 1355 (1930).
- 720a. " *Journ. Chem. Phys.* **6**, 734, 908 (1938).
721. R. W. Wood and F. W. Loomis, *Phys. Rev.* **31**, 705 (1928); *Phil. Mag.* **6**, 231 (1928).
722. R. E. Worley and F. A. Jenkins, *ibid.* **54**, 305 (1938).
723. O. R. Wulf, там же **46**, 316 (1934).
724. " *Journ. Opt. Soc.* **25**, 231 (1935).
725. K. Wurm, *Naturwiss.* **20**, 85 (1932).
726. " *Zs. f. Phys.* **76**, 309 (1932).
727. " *Zs. Astrophys.* **5**, 260 (1932).
728. " там же **8**, 281; **9**, 62 (1934).
729. " там же **10**, 133 (1935).
- 729a. " *Astrophys. Journ.* **89**, 312 (1939).
- 729b. " не опубликовано.
730. H. Zanstra, *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.* **89**, 178 (1928).
731. H. Zeise, *Zs. Elektrochem.* **39**, 758, 895 (1933); **40**, 662, 885 (1934).
732. A. van der Ziel, *Physica* **1**, 353 (1934).
733. " там же **4**, 373 (1937).
734. R. V. Zumstein, J. W. Gabel and R. E. McKay, *Phys. Rev.* **51**, 238 (1937).

Дополнительная литература ¹⁾

735. H. D. Babcock, *Astrophys. Journ.* **102**, 154 (1945)
736. J. Bacher, *Helv. Phys. Acta* **21**, 370 (1948)
737. " там же **21**, 379 (1948)
738. D. Barbier, *Compt. Rend.* **224**, 385 (1947)
739. R. F. Barrow and D. V. Grawford, *Nature* **157**, 339 (1946)
740. R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. (London)* **51**, 989 (1939)
741. R. F. Barrow and J. W. Jevons, там же **52**, 534 (1940)
742. R. F. Barrow, там же **56**, 204 (1944)
743. " там же **53**, 116 (1941)
744. R. F. Barrow and E. E. Vago, там же **56**, 76 (1944)
745. " там же **56**, 204 (1944)
746. R. F. Barrow, *Nature* **154**, 364 (1944)
747. " *Proc. Phys. Soc. (London)* **58**, 606 (1946)
748. R. F. Barrow and E. E. Vago, там же **55**, 326 (1943)
749. R. F. Barrow, там же **52**, 380 (1940)
750. " *Trans. Farad. Soc.* **36**, 1053 (1940)
751. R. Barnard, *Ann. de phys.* **13**, 5 (1940)
752. N. T. Bobrovnikoff, *Astrophys. Journ.* **99**, 173 (1944)
753. H. Brode, *Ann. d. Phys.* **37**, 344 (1940)
754. P. H. Brodersen und H. J. Schumacher, *Zs. Naturforsch.* **2a**, 358 (1947)

¹⁾ Составлена редактором русского перевода.

755. A. Budó and J. Kóvacs, *Phys. Rev.* **73**, 1120 (1948)
756. " *Zs. f. Phys.* **116**, 693 (1940)
757. S. K. Chakrabarty, *Phil. Mag.* **28**, 423 (1939)
758. В. М. Чулановский, *Journ. Phys. USSR* **1**, 341 (1939)
759. C. H. D. Clark, *Trans. Farad. Soc.* **36**, 370 (1940)
760. C. H. D. Clark and K. R. Webb, там же **37**, 293 (1941)
761. F. R. Coheur et B. Rosen, *Bull. soc. roy. Liège* **10**, 405 (1941)
762. P. Coheur, *Physica* **8**, 1075 (1941)
763. " *Bull. classe sci. Acad. roy. Belg.* **28**, 569 (1942)
764. F. R. Coheur et P. Coheur, *Rev. univ. mines* **19**, 86 (1943); *Phys. Rev.* **69**, 240 (1946)
765. A. S. Coolidge, *Phys. Rev.* **65**, 236 (1944)
766. N. H. Coy and H. Sponer, *Phys. Rev.* **58**, 709 (1940)
767. I. Crenn, *Compt. Rend.* **216**, 486, 533 (1943)
768. F. J. Davis and V. A. Leitzke, *Phys. Rev.* **57**, 1079 (1940)
769. D. N. Davis, *Pub. Astron. Soc. Pac.* **52**, 207 (1940)
770. A. E. Douglas and G. Herzberg, *Canad. Journ. Research* **18A**, 165 (1940) *Phys. Rev.* **57**, 752 (1940)
771. A. E. Douglas and G. Herzberg, *Canad. Journ. Research* **18A**, 179 (1940)
772. J. Dufay, *Compt. Rend.* **213**, 284 (1941); *Ann. géophys.* **3**, 1 (1947)
773. M. Dufay et J. Dufay, *Compt. Rend.* **224**, 1834 (1947)
774. J. Dufay, *Astrophys. Journ.* **91**, 91 (1940)
775. " *Cahiers phys. N. 2*, 11—63 (1941)
776. E. Durand, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 46 (1940)
777. R. J. Dwyer and O. Oldenberg, там же **12**, 351 (1944)
778. М. Ельяшевич и А. П. Кричагин, *ДАН СССР* **4**, 69 (1940)
779. М. Ельяшевич, *Phys. Zs. Sow.* **1**, 510 (1932)
780. Д. И. Ерошкин и В. Н. Кондратьев, *ДАН СССР* **1**, 445 (1934)
781. E. Fechner, *Phys. Zs.* **44**, 479 (1943)
782. W. F. C. Ferguson and I. Hudes, *Phys. Rev.* **57**, 705 (1940)
783. Ch. A. Fowler, там же **62**, 141 (1942)
784. H. M. Frosie and J. G. Winans, там же **72**, 481 (1947)
785. A. Gatterer, G. Piccardi et F. Vincenti, *Ric. spett.* **1**, 181 (1942)
786. A. G. Gaydon, *Proc. Phys. Soc. (London)* **58**, 525 (1946)
787. " *Proc. Roy. Soc. (London)* **182**, 286 (1944)
788. A. G. Gaydon and R. E. Worley, *Nature* **153**, 747 (1944)
789. A. G. Gaydon, там же **153**, 407 (1944)
790. A. F. Gaydon and W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. (London)* **183**, 374 (1945)
791. A. G. Gaydon, *Proc. Phys. Soc. (London)* **56**, 95, 160 (1944)
792. A. G. Gaydon and R. W. B. Pearse, *Proc. Roy. Soc. (London)* **173**, 28, 37 (1939)
793. L. Gerð and R. F. Schmid, *Phys. Rev.* **60**, 911 (1941)
794. L. Gerð und R. F. Schmid, *Zs. f. Phys.* **118**, 250 (1941)
795. " *Naturwiss.* **30**, 751 (1942)
796. L. Gerð, *Physica* **7**, 155 (1940)
797. L. Gerð and R. Schmid, *Zs. f. Phys.* **115**, 47 (1940)
798. " *Naturwiss.* **30**, 420 (1942)
799. L. Gerð, R. Schmid und F. Szily, там же **31**, 203 (1943); *Physica* **11**, 144 (1944)
800. L. Gerð und R. Schmid, *Zs. f. Phys.* **121**, 459 (1943)
801. R. H. Gillette and E. H. Eyster, *Phys. Rev.* **56**, 1113 (1939)
802. G. Glockler and G. F. Evans, *Journ. Chem. Phys.* **10**, 606 (1942)
803. B. Grabe und E. Hulthen, *Zs. f. Phys.* **114**, 470 (1939)
804. H. O. Grönstrand, *Arkiv Mat. Astron. Fysik* **28A**, 1 (1942)
805. B. Grundström, *Zs. f. Phys.* **115**, 120 (1940)
806. " там же **113**, 721 (1939)
807. K. M. Guggenheimer, *Proc. Phys. Soc. (London)* **58**, 456 (1946)
808. A. Guntch, *Nature* **157**, 662 (1946); *Arkiv Mat. Astronom. Fysik* **A33**, 8 (1945)
809. A. Guntch, *Nature*, *Arkiv Mat. Astron. Fysik* **A31**, 8 (1945)
810. W. Hälg, *Helv. Phys. Acta* **16**, 371 (1943)
811. R. Hartmann, *Compt. Rend.* **216**, 561 (1943)
812. R. Herman et A. G. Gaydon, *Journ. Phys. radium* **7**, 121 (1946)
813. R. Herman et L. Herman *Compt. Rend.* **222**, 1094 (1946)
814. R. Herman-Montagne, *Ann. de phys.* **20**, 241 (1945)
815. R. Herman et L. Herman, *Cahiers phys.* **16**, 15 (1943)
816. L. Herman, *Compt. Rend.* **215**, 527 (1942)
817. A. Herold, *Compt. Rend.* **224**, 1826 (1947)
818. G. Herzberg and L. G. Mundie, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 263 (1940)
819. G. Herzberg, *Phys. Rev.* **69**, 362 (1946)
820. G. Herzberg and R. B. Sutton, *Canad. Journ. Research* **18**, 74 (1940)
821. G. Herzberg and W. Hushley, там же **19**, 127 (1941)

822. T. Horie, Proc. Phys. — Math. Soc. Japan **25**, 595 (1943)
823. там же **24**, 172 (1942)
824. H. G. Howell, Proc. Phys. Soc. (London) **59**, 107 (1947)
825. " Proc. Roy. Soc. (London) **182**, 95 (1943)
826. " Proc. Phys. Soc. (London) **57**, 32 (1945)
827. там же **57**, 37 (1945)
828. H. G. Howell and N. Coulson, там же **53**, 706 (1941)
829. Y. Huzioka, Zs. f. Phys. **119**, 182 (1942)
830. M. Ishaq, Proc. Nat. Inst. Sci. India **5**, 309 (1939)
831. M. Ishaq and R. W. Pearse, Proc. Roy. Soc. (London) **173**, 265 (1939)
832. C. Jennergren, Nature **161**, 315 (1948); Arkiv Mat. Astron. Fysik **35A**, 29 (1948)
833. J. Kaplan, Phys. Rev. **71**, 274 (1947)
834. В. Кондратьев, Усп. физ. наук **14**, 982 (1934)
835. В. Кондратьев и А. Лейпунский, Ж. физ. химии **1**, 327 (1930)
836. В. Кондратьев, там же **3**, 383 (1932)
837. " ЖЭТФ **5**, 250 (1935)
838. " Ж. физ. химии **4**, 783 (1933)
839. " там же **7**, 177 (1936)
840. " ЖЭТФ **7**, 477 (1937)
841. J. Kovács und A. Budó, Zs. f. Phys. **117**, 612 (1941)
842. R. T. Lagemann, A. H. Nielsen and F. P. Dickey, Phys. Rev. **72**, 284 (1947)
843. J. M. Lejeune, Bull. soc. roy. sci. Liège **14**, 318 (1945)
844. J. M. Lejeune et B. Rosen, там же **14**, 322 (1945)
845. J. W. Linnett, Trans. Farad. Soc. **36**, 1123 (1940); **38**, 1 (1942)
846. Lalylol, Science and Culture **13**, 425 (1947)
847. R. Maeder, Helv. Phys. Acta **21**, 411 (1948)
848. R. Mahanti and A. K. Sengupta, Indian Journ. Phys. **13**, 331 (1939)
849. J. Malet et B. Rosen, Bull. soc. roy. sci. Liège **14**, 382 (1945)
850. " там же **14**, 377 (1945)
851. F. J. Marais, Phys. Rev. **70**, 499 (1946)
852. R. Martens et M. de Hemptine, Bull. classe sci. Acad. roy. Belg. **29**, 343 (1943)
853. L. R. Maxwell and V. M. Mosley, Phys. Rev. **57**, 21 (1939)
854. A. McKellar, Astrophys. Journ. **99**, 162 (1944)
855. " там же **100**, 69 (1944)
856. " Pub. Astron. Soc. Pac. **52**, 312 (1940)
857. " там же **52**, 187 (1940)
858. E. Miescher und W. Müller, Helv. Phys. Acta **15**, 319 (1942)
859. F. Miescher and E. Rosenthaler, Nature **145**, 624 (1940)
860. E. Miescher, Helv. Phys. Acta **14**, 148 (1941)
861. R. Migeotte, Bull. soc. roy. sci. Liège **11**, 48 (1942); Mem. soc. roy. sci. Liège **5**, 547 (1942)
862. S. K. Mitra, Science and Culture **9**, 46 (1943)
863. R. Mulliken, Journ. Chem. Phys. **8**, 234 (1940)
864. " Phys. Rev. **57**, 500 (1940)
865. S. M. Maudé, S. African Journ. Sci. **41**, 128 (1945)
866. T. Nevin, Proc. Roy. Soc. (London) **174**, 371 (1940)
867. T. Nevin and T. Murphy, Proc. Roy. Soc. Irish Acad. **46A**, 169 (1941)
868. T. Nevin, там же **48A**, 1 (1942)
869. " там же **50A**, 123 (1945)
870. R. A. Newing, Phil. Mag. **29**, 298, 603 (1940)
871. W. Nierenberg, I. Rabi and M. Slotnick, Phys. Rev. **73**, 1430 (1948)
872. B. E. Nilssen, Arkiv Mat. Astron. Fysik. **B31**, 5 (1944)
873. " там же **B33**, 7 (1946)
874. R. C. Pankhurst, Nature **147**, 643 (1941)
875. G. Pannetier and A. G. Gaydon, там же **161**, 242 (1948)
876. J. C. Pecker et R. Peyturaux, Compt. Rend. **224**, 1477 (1947)
877. G. Piccardi, Spectrochim. Acta **1**, 533 (1941)
878. Г. Г. Полозова и Н. С. Свентицкий, ДАН СССР **46**, 12 (1945)
879. G. Puppi, Nuovo cimento **3**, 338 (1946)
880. A. L. S. Rao, Indian Journ. Phys. **16**, 393 (1942)
881. K. R. Rao and G. V. R. Rao, там же **18**, 281 (1944)
882. K. R. Rao, M. G. Sastry and V. G. Krishnamurti, там же **18**, 323 (1944)
883. P. T. Rao and K. R. Rao, Current sci. India **17**, 121 (1948)
884. R. N. Rao, Indian Journ. Phys. **17**, 135, 149 (1943)
885. S. K. Ray, там же **16**, 35 (1942)
886. G. B. Rochester and E. Olsson, Zs. f. Phys. **114**, 495 (1939)
887. M. T. Rogers, V. Schomaker and D. P. Stevenson, Journ. Amer. Chem. Soc. **63**, 2610 (1941)

888. E. Rosenthaler, *Helv. Phys. Acta* **13**, 355 (1940)
889. D. Roy, *Indian Journ. Phys.* **13**, 231 (1939)
890. B. Saha, *Science and Culture* **5**, 197 (1939)
891. R. F. Sanford, *Pub. Astron. Soc. Pac.* **52**, 203 (1940)
892. C. R. Sastry and K. R. Rao, *Indian Journ. Phys.* **20**, 100 (1946)
893. " там же **21**, 143 (1947)
894. " там же **15**, 27 (1941)
895. M. G. Sastry, там же **17**, 141 (1943)
896. R. F. Schmid and L. Gerö, *Phys. Rev.* **70**, 226 (1946)
897. H. Schmitz und H. J. Schumacher, *Zs. Naturforsch.* **20**, 359 (1947)
898. D. Sharma, *Nature* **157**, 663 (1946)
899. N. L. Singh, *Proc. Indian Acad. Sci.* **25A**, 1 (1947)
900. M. M. Smit-Miessen und J. L. Spier, *Physica* **9**, 193 (1942)
901. Н. Д. Соколов, *Acta physicochim. URSS* **19**, 208 (1944)
902. J. L. Spier und M. M. Smit-Miessen, *Physica* **9**, 422 (1942)
903. J. L. Spier und A. Smit, *Physica* **9**, 597 (1942)
904. G. Steinwinkel, *Zs. f. Phys.* **114**, 602 (1939); *Nature* **143**, 854 (1939)
905. J. Stelbins, A. E. Whitford and P. Swings, *Astrophys. Journ.* **101**, 39 (1945)
906. Б. И. Степанов, *Journ. Phys. USSR* **2**, 377 (1940)
907. " там же **2**, 381 (1940)
908. " там же **4**, 411 (1941)
909. " там же **2**, 81, 89, 197, 205 (1940)
910. " *Изв. АН СССР* **4**, 65 (1940)
911. " *Journ. Phys. USSR* **3**, 463 (1940)
912. O. Struve, *Observatory* **65**, 257 (1944)
913. T. Takamine, I. Tanaka and M. Iwata, *Sci. Papers Inst. Phys.-Chem. Research (Tokyo)* **40**, 371 (1943)
914. I. Tanaka, там же **39**, 447 (1942)
915. T. Tanaka and T. Horie, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **23**, 464 (1941)
916. I. Tanaka and T. Takamine, *Sci. Papers Inst. Phys.-Chem. Research (Tokyo)* **39**, 427 (1942)
917. I. Tanaka and T. Takamine, там же **39**, 437 (1942)
918. N. R. Tawde and V. S. Patankar, *Proc. Phys. Soc. (London)* **55**, 396 (1943)
919. А. Н. Теренин и Н. Прилежаева, *Phys. Zs. Sow.* **2**, 337 (1932)
920. C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Wright, *Phys. Rev.* **73**, 1334 (1948)
921. E. C. Vago and R. F. Barrow, *Nature* **157**, 77 (1946)
922. " *Proc. Phys. Soc. (London)* **59**, 449 (1947)
923. " там же **58**, 538 (1946)
924. " там же **58**, 707 (1946)
925. A. L. Wahrhaftig, *Journ. Chem. Phys.* **10**, 248 (1942)
926. H. Wakeshima, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **24**, 367 (1942)
927. M. Waldmeier, *Vierteljahrsschrift naturforsch. Ges. Zürich* **89**, 54 (1944)
928. W. W. Watson and R. Simon, *Phys. Rev.* **57**, 708 (1940)
929. R. T. Weidner, там же **72**, 1268 (1947); **73**, 254 (1948)
930. J. U. White, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 79 (1940)
931. K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* **14**, 420 (1941)
932. " там же **26**, 1939 (1943)
933. R. Wildt, *Astrophys. Journ.* **93**, 502 (1941)
934. J. G. Winans and M. P. Heitz, *Phys. Rev.* **65**, 65 (1944)
935. G. Winans and W. J. Pearse, там же **74**, 1262 (1948)
936. J. G. Winans and H. M. Frosbie, там же **71**, 137 (1947)
937. R. W. Wood and G. H. Dieke, *Journ. Chem. Phys.* **8**, 351 (1940)
938. L. H. Woods, *Phys. Rev.* **64**, 259 (1943)
939. " там же **63**, 426 (1943)
940. R. E. Worley, там же **64**, 207 (1943)
941. T. Yuasa, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **21**, 497 (1939)
942. H. Zeise, *Zs. Elektrochem.* **46**, 38 (1940)
943. A. van der Ziel, *Physica* **13**, 240 (1947)